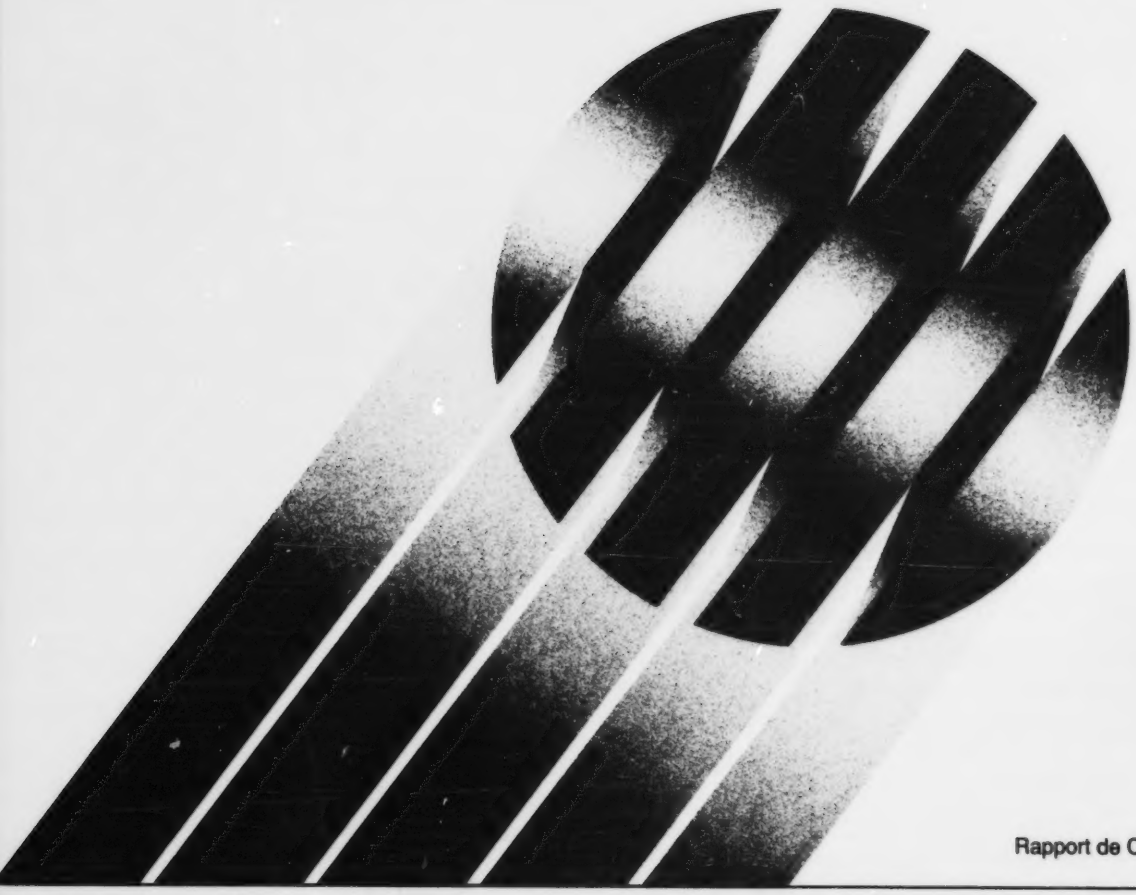
CANMET

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Contribution à l'étude du traitement de l'or par la thiourée

G. Deschênes
Laboratoires des sciences minérales



Rapport de CANMET 89-1F

Énergie, Mines et Ressources Canada
Energy, Mines and Resources Canada

Canada

L'ENERGIE DE NOS RESSOURCES · NOTRE FORCE CREATRICE

THE ENERGY OF OUR RESOURCES · THE POWER OF OUR IDEAS

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU TRAITEMENT DE L'OR PAR LA THIOURÉE

G. DESCHÊNES
Laboratoires des sciences minérales

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES
CANMET, RAPPORT 89-1F

213 pp

Octobre 1989

MICROMEDIA

92-02019/

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1990

En vente au Canada par l'entremise des

librairies associées
et autres librairies

ou par la poste au :

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada, K1A 0S9

N° de catalogue : M38-13/1989-1F
ISBN 0-660-92971-6

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU TRAITEMENT DE L'OR PAR LA THIOURÉE

par

G. Deschênes

Résumé

Cette thèse est une étude expérimentale et théorique portant sur l'utilisation de la thiourée pour l'extraction de l'or. Dans un premier temps, la lixiviation de l'or et celle de l'argent sont évaluées. Les travaux se basent sur le traitement d'un gisement de chalcopyrite aurifère et également de son résidu sulfuré. Ils consistent à quantifier l'influence des différents paramètres intervenant lors du processus (granulométrie, concentration de lixiviant, nature et concentration de l'oxydant et du réductant, acidité, agitation, pourcentage de pulpe, température et potentiel rédox). L'ordre des réactions impliquant différents systèmes est déterminé. Un système optimisé est suggéré.

Cette partie est complétée par le développement de diagrammes de Pourbaix en milieux $Au-H_2O$ et $Au-SC(NH_2)_2-H_2O$. Ce volet théorique est essentiel et vient étoffer la discussion relative aux résultats expérimentaux obtenus lors des essais de lixiviation.

Dans un troisième temps, une évaluation des différentes méthodes de traitement des solutions de thiourée pour en récupérer l'or est présentée. Parmi les techniques étudiées, nous rencontrons la cémentation avec une poudre métallique, l'adsorption sur du charbon activé, les résines échangeuses d'ions et l'extraction par solvant (extraction liquide-liquide). L'efficacité de récupération de chaque technique est quantifiée. Des isothermes d'extraction sont élaborées pour chacun des éléments en cause. Différentes méthodes d'élution ou de réextraction sont commentées pour les résines ainsi que pour l'extraction par solvant.

Une étude détaillée de l'hydrogénation des solutions de thiourée complète la thèse. Il a été observé que la réduction du complexe or-thiourée par l'hydrogène est possible et offre une cinétique de précipitation relativement rapide dans certaines conditions. Les essais ont porté sur la réduction en milieu aqueux et également en milieu organique (D2EHPA - TBP). Les différents paramètres en cause, soit la pression, la température, l'acidité, les catalyseurs, la nature de la matrice et la composition du précipité ont été quantifiés. L'ordre de la réaction et les énergies d'activation ont été déterminés ainsi que la stabilité de la thiourée lors de la réduction. L'étude se termine par une évaluation sommaire du mécanisme en cause. L'approche utilisée se base sur une méthode électrochimique.

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE TREATMENT OF GOLD USING THIOUREA

by

G. Deschênes

Abstract

This paper is an experimental and theoretical study of the use of thiourea in the extraction of gold. First, gold leaching and silver leaching are evaluated. The research is based on the treatment of a gold-bearing chalcopyrite deposit and of its sulphide tailings. It consists of quantifying the influence of the various parameters involved in the process (granulometry, leaching solution concentration, nature and concentration of oxidizing agent and reducing agent, acidity, agitation, pulp percentage, temperature and redox potential). The order of the reactions involving different systems is determined. An optimized system is suggested.

This part is completed by the development of Pourbaix diagrams in $Au-H_2O$ and $Au-SC(NH_2)_2-H_2O$ environments. This theoretical section is essential and supports the discussion of the experimental results obtained in the leaching tests.

The third aspect presented is an evaluation of the different methods for treating with thiourea solutions to recover the gold. The techniques examined include cementation with a metal powder, adsorption on activated carbon, ion exchange resins and extraction using a solvent (liquid-liquid extraction). The recovery efficiency of each technique is quantified. Extraction isotherms are developed for each element involved. Various elution and re-extraction methods are commented on for the resins and for extraction by solvent.

A detailed study of the hydrogenation of thiourea solutions completes the paper. It is found that reduction of the gold-thiourea complex by hydrogen is possible and offers relatively rapid precipitation kinetics under certain conditions. The tests concern reduction in aqueous and organic environments (D2EHPA - TBP). The various parameters involved - pressure, temperature, acidity, catalysts, nature of the matrix and composition of the precipitate - are quantified. The reaction order and activation energy values are determined, as is the stability of the thiourea during reduction. The study ends with a brief evaluation of the mechanism concerned. The approach used is based on an electrochemical method.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à mener ce projet à terme. Tout d'abord, je souligne le support quotidien de Carole, mon épouse, qui a été un élément très important. En second lieu, je remercie MM. E. Ghali et G.M. Ritcey qui ont agi en tant que directeurs de thèse. Leur aide et leurs commentaires ont été d'une valeur inestimable. J'adresse aussi des remerciements aux membres de la direction et de la gérance du Laboratoire des sciences minérales (LSM), MM. L.L. Sirois et M.C. Campbell pour leur encouragement ainsi que pour l'aide financière qui m'a été accordée. De plus, j'exprime ma gratitude à M. G. Barbary, ex-directeur du département de Mines et Métallurgie de l'Université Laval, qui m'a permis d'accéder aux études doctorales.

Je suis reconnaissant au personnel de la section de purification des solutions pour leur appui dans mon travail. J'exprime des remerciements à M. P.J. Prud'homme, M^{me} E.W. Wong, MM. L. Carter et B. Taylor pour leur assistance technique ainsi qu'à MM. V.M. McNamara et R. Molnar pour leurs commentaires scientifiques.

Je suis redevable également aux autres sections du LSM qui ont apporté leur contribution (section d'analyse, de minéralogie, de métallurgie physique) ainsi qu'à M^{me} V. Rolko pour les analyses par spectroscopie à l'infrarouge, à M. J. Brown pour les analyses ESCA et à M^{me} M. Leaver et M. J. Graham pour leur participation aux méthodes de détermination de la thiourée.

Que tous les membres du jury (MM. E. Ghali, G.M. Ritcey, G. Gabra, A.E. Torma et E. Habashi) soient remerciés pour leur participation et leurs judicieuses recommandations, ainsi que M. F. Habashi pour avoir agi comme prélecteur.

Je tiens, en terminant, à souligner la contribution de M. G. Gabra, qui est l'un des pionniers du développement de la thiourée. Ses commentaires et recommandations lors du démarrage du projet ont été grandement appréciés, tout comme l'appui moral et financier du Centre de recherches minérales du Québec et spécialement du directeur de son département de Recherches métallurgiques, M. A. Claveau.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ i
ABSTRACT ii
REMERCIEMENTS iii
Chapitre 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 1
Partie I : Techniques de récupération de l'or 1
1.1 Cyanuration 1
1.1.1 Mécanisme de dissolution de l'or 1
1.1.2 Minéraux réactifs 2
1.2 Traitement des minerais réfractaires 3
1.3 Autres méthodes de lixiviation de l'or 5
1.4 Récupération de l'or de la solution de cyanure 8
1.4.1 Cémentation par le zinc 8
a) Introduction 8
b) Mécanisme et principe 8
1.4.2 Charbon activé 9
a) Introduction 9
b) Procédé i) chargement 9
ii) élution 11
iii) régénération 11
1.5 Électrolyse 11
1.5.1 Introduction 11
1.5.2 Mécanisme et principe 12
1.5.3 Concepts et applications 13
1.6 Autres méthodes de récupération de l'or des solutions 13
1.7 Considérations économiques 14
1.8 Traitement des effluents 15
Partie II : Thiourée 16
1.9 Introduction 16
1.10 Lixiviation par la thiourée 17
1.11 Récupération de l'or de la solution 19
a) Cémentation 19
b) Charbon activé 20
c) Résines 22
d) Électroélution 23
e) Extraction électrolytique 23
f) Extraction par solvant 25
g) Précipitation 27
Références 27
Chapitre 2 : PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE 37
2.1 Problématique 37

2.2 Objectifs de l'étude 37
2.2.1 Introduction 37
2.2.2 Lixiviation 37
2.2.3 Purification et concentration de la solution 38
2.2.4 Récupération de l'or de la solution 38
2.2.5 Diagrammes de Pourbaix 38
2.2.6 Travaux complémentaires 38
a) Identification des précipités de lixiviation 38
b) Chargement du complexe or-thiourée sur le charbon activé 38
Chapitre 3 : CONSIDÉRATIONS FONDAMENTALES - DOSAGE DE LA THIOURÉE - DIAGRAMMES DE POURBAIX 41
3.1 Introduction 41
3.2 Généralités 41
3.3 Propriétés chimiques de l'or(I) 41
3.4 Dosage de la thiourée 42
3.4.1 Introduction 42
3.4.2 Titrage potentiométrique avec l'iodate de potassium 43
3.4.3 Titrage avec le nitrate mercurique 44
3.4.4 Spectrophotométrie 44
3.4.5 Titrage avec le dichromate de potassium 45
3.4.6 Discussion 45
3.5 Diagrammes de Pourbaix pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O 47
3.5.1 Introduction 47
3.5.2 Généralités 48
a) Théorie 48
b) Thiourée 48
3.5.3 Valeurs thermodynamiques 51
3.5.4 Discussion 55
Références 65
Résumé 68
Chapitre 4 : LIXIVIATION DE L'OR CONTENU DANS UN CONCENTRÉ DE CHALCOPYRITE ET DE SON RÉSIDU PAR LA THIOURÉE 69
4.1 Introduction 69
4.2 Expérimentation 69
4.2.1 Matériel 69
a) Concentré de chalcopyrite 69
b) Résidu de chalcopyrite 72
4.2.2 Appareillage et procédure expérimentale 72
4.3 Résultats 75
Partie I : Concentré de chalcopyrite 75
4.3.1 Effet de la granulométrie 75
4.3.2 Effet des agents oxydants 76
a) L'ion ferrique 76

b) L'air 77
c) Le peroxyde d'hydrogène 78
4.3.3 Effet de l'agitation 81
4.3.4 Effet de la concentration de thiourée 81
a) L'ion ferrique 81
b) Le peroxyde d'hydrogène 82
4.3.5 Effet du pH 83
4.3.6 Effet de la température 84
4.3.7 Effet de la densité de la pulpe 85
4.3.8 Consommation de thiourée 87
a) Influence de l'oxydant 87
b) Effet du SO_2 et du prétraitement à l'acide 88
c) Effet de la densité de la pulpe 91
4.3.9 Extraction de l'argent et consommation d'acide 92
Partie II : Résidu de chalcopyrite 93
4.3.10 Effets de la concentration de thiourée et de peroxyde d'hydrogène ... 93
4.4 Discussion 95
Références 100
Résumé 102
Chapitre 5 : RÉCUPÉRATION DE L'OR DES SOLUTIONS DE THIOURÉE : ÉTUDE DE LA CÉMENTATION PAR POUDRE MÉTALLIQUE ET DE L'EXTRACTION PAR CHARBON ACTIVÉ, ÉCHANGEURS IONIQUES ET SOLVANTS ORGANIQUES ... 103
5.1 Introduction 103
5.2 Solution de thiourée et méthodes analytiques 103
5.3 Cémentation 103
5.3.1 Expérimentation 103
5.3.2 Résultats 104
5.4 Charbon activé 106
5.4.1 Expérimentation 106
5.4.2 Résultats 107
5.5 Résines 109
5.5.1 Expérimentation 109
5.5.2 Résultats 111
a) chargement 111
b) élution 115
5.6 Extraction par solvant 116
5.6.1 Expérimentation 116
5.6.2 Résultats 117
a) chargement 117
b) élution 122
5.7 Discussion 124
5.7.1 Cémentation 124
5.7.2 Charbon activé 125

5.7.3 Résines 126
a) chargement 126
b) élution 128
5.7.4 Extraction par solvant 129
a) chargement 129
b) élution 130
Références 131
Résumé 134
Chapitre 6 : PRÉCIPITATION PAR L'HYDROGÈNE DE L'OR ET DE L'ARGENT CONTENUS DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE THIOURÉE ET DANS DES SOLVANTS ORGANIQUES 135
6.1 Introduction 135
6.2 Considérations thermodynamiques 136
6.3 Expérimentation 138
6.3.1 Réduction par l'hydrogène 138
6.3.2 Étude électrochimique 140
6.4 Résultats 142
Partie I : Milieu aqueux 142
6.4.1 Pression et température 142
6.4.2 Nature du système 148
6.4.3 Reproductibilité de la réduction par l'hydrogène 152
6.4.4 Étude électrochimique 152
Partie II : Milieu organique (D2EHPA – TBP) 155
6.4.5 Effets de la température et de la pression 155
6.4.6 Caractérisation des produits 157
6.5 Discussion 158
6.5.1 Réduction de l'or par l'hydrogène en milieu aqueux 158
6.5.2 Réduction de l'or par l'hydrogène en milieu organique 169
Références 170
Résumé 172
Chapitre 7 : CONCLUSIONS 173
7.1 Lixiviation 173
7.2 Diagrammes de Pourbaix 173
7.2.1 Purification et concentration de la solution 174
7.3 Réduction par l'hydrogène 174
7.3.1 Système aqueux 174
7.3.2 Système organique 174
Références 177

ANNEXES

I. Étude des précipités formés à partir des solutions de lixiviation du concentré par la thiourée 175

II. Détermination de la forme de l'or sur du charbon activé mis en contact avec une solution contenant le complexe or-thiourée 186

TABLEAUX

1.1 Constantes de formation des complexes cyanurés 2
1.2 Prétraitements utilisés dans le traitement des minerais d'or réfractaires 4
1.3 Nouvelles méthodes de lixiviation pour le traitement de l'or 6
1.4 Caractéristiques des nouvelles techniques de lixiviation pour le traitement de l'or 7
3.1 Complexes ayant des ligands donneurs sulfurés 42
3.2 Potentiel d'oxydoréduction de certains complexes d'or 42
3.3 Comparaison de trois méthodes d'analyse de la thiourée 46
3.4 Valeurs thermodynamiques pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C 51
3.5a Effet du pH sur la lixiviation de l'or par la thiourée 63
3.5b Effet de la concentration de thiourée sur la lixiviation de l'or 63
3.5c Effet de la concentration de disulfure de formamidine sur l'extraction de l'or par la thiourée 63
3.5d Effet de la variation de la concentration de thiourée et de disulfure de formamidine sur la lixiviation de l'or 63
4.1a Analyse chimique et minéralogique d'un concentré de chalcopyrite 69
4.1b Analyse granulométrique et chimique du concentré de chalcopyrite aurifère de Chibougamau 70
4.2 Analyse chimique et minéralogique du résidu Dextec 73
4.3 Variation du potentiel de la solution après huit heures de lixiviation par la thiourée 78
4.4 Lixiviation à étapes multiples 87
4.5 Comparaison de l'effet des systèmes à base d'ions ferriques et de peroxyde d'hydrogène sur la récupération d'or et la consommation de thiourée 88
4.6 Effet du SO_2 et du prétraitement à l'acide sur l'extraction de l'or et la consommation de thiourée. S/L 10 % 89
4.7 Effet du SO_2 et du prétraitement à l'acide sur l'extraction de l'or et la consommation de thiourée. S/L 60 % 91
4.8 Extraction par la thiourée de l'or et de l'argent contenus dans un concentré de chalcopyrite aurifère 93
5.1 Composition du concentré d'or de la mine Campbell Red Lake 104
5.2 Conditions de lixiviation 104
5.3 Composition de la solution de lixiviation 104
5.4 Cémentation de l'or par poudre d'aluminium à température ambiante 105
5.5 Élution du charbon activé afin de récupérer la thiourée 109
5.6 Données sur les résines utilisées pour l'extraction de l'or des solutions de thiourée 110
5.7 Essais d'adsorption en discontinu pour les résines 112
5.8 Chargement à l'équilibre lors des essais d'adsorption par échange ionique en colonne 114
5.9 Essais d'élution en discontinu pour certaines résines 115
5.10 Essais d'élution en discontinu pour certaines résines, second contact 116

5.11 Essai de différents extracteurs organiques pour la récupération de l'or contenu dans une solution de thiourée 118
5.12 Cinétique d'extraction de l'or contenu dans une solution de thiourée avec un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 % 118
5.13 Effet de la température sur l'extraction de l'or avec un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 % 119
5.14 Cinétique d'extraction des métaux contenus dans une solution synthétique de thiourée avec un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 % 119
5.15 Extractions successives de l'or contenu dans la solution de thiourée avec un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 % 120
5.16 Essai de réextraction de l'or contenu dans le mélange D2EHPA 40 % - TBP 10 % 123
5.17 Cinétique de réextraction de l'or contenu dans le mélange D2EHPA 40 % - TBP 10 % avec du HCl 10 % 123
6.1 Composition des solutions de thiourée et du solvant extracteur employés pour les essais de réduction sous pression 140
6.2 Effet du pH sur la récupération de l'or dans une solution de thiourée à l'aide d'hydrogène et de nickel en poudre 150
6.3 Valeurs thermodynamiques de certains complexes de thiourée 169
A-1 Bandes d'adsorption 185
B-1 Composition des solutions d'or 187
B-2 Chargement en or sur du charbon activé pour différents systèmes aqueux 188
B-3 Profil de la teneur en soufre d'un échantillon de charbon activé à partir d'une solution d'or-thiourée 189
B-4 Détermination par analyse ESCA de la charge atomique de l'or adsorbé sur du charbon activé 189
B-5 Énergie de liaison pour l'or et différents composés d'or 189

FIGURES

1.1 Diagramme de Pourbaix pour le système $Zn^{\circ} - H_2O - CN^{-}$ à 25 °C 9
1.2 Différentes étapes et options reliées à l'utilisation du charbon activé pour le traitement des minerais d'or 10
1.3 Schémas des principaux types de cellule d'électrolyse pour la récupération de l'or 13
1.4 Diagramme préliminaire du traitement du minerai de Sonora par la thiourée 18
1.5 Détails du circuit de lixiviation à la thiourée de la Nouvelle-Galles du Sud 21
3.1 Courbe d'étalonnage pour le titrage de la thiourée par l'iodate de potassium 46
3.2 Courbe de titrage potentiométrique de la thiourée avec de l'iodate de potassium et une électrode sélective à l'iode 47
3.3a Diagramme E_hpH pour le système $Au-H_2O$ à 25 °C. $[Au] = 2.54 \times 10^{-5}$ M 55
3.3b Diagramme E_hpH pour le système $Au-SC(NH_2)_2-H_2O$ à 25 °C. $[Au] = 2.54 \times 10^{-5}$ M; $[SC(NH_2)_2] = 0.197$ M 56

3.4 Diagramme E_hpH pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C et différentes concentrations de thiourée. [Au] = 2.54 x 10^{-5} M; [[$SC(NH)(NH_2)]_2$] = 10^{-4} M; [$SC(NH_2)_2$] = a : 6.58 x 10^{-3} M; b : 0.131 M; c : 0.500 M 58

3.5 Diagramme E_hpH pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C et différentes concentrations d'or. [$SC(NH_2)_2$] = 0.131 M; [[$SC(NH)(NH_2)]_2$] = 10^{-4} M; [Au] = a : 2.54 x 10^{-5} M; b : 2.54 x 5 x 10^{-4} M 59

3.6 Diagramme E_hpH pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C et différentes concentrations de disulfure de formamidine. [Au] = 2.54 x 10^{-5} M; [$SC(NH_2)_2$] = 0.131 M; [[$SC(NH)(NH_2)]_2$] = a : 10^{-4} M; b : 0.015 M; c : 0.073 M. . 60

3.7 Diagramme E_hpH pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C et différentes concentrations de thiourée et de disulfure de formamidine.
[Au] = 2.54 x 10^{-5} M;
a : [$SC(NH_2)_2$] = 0.197 M, [[$SC(NH)(NH_2)]_2$] = 10^{-4} M;
b : [$SC(NH_2)_2$] = 0.152 M, [[$SC(NH)(NH_2)]_2$] = 0.022 M;
c : [$SC(NH_2)_2$] = 0.013 M, [[$SC(NH)(NH_2)]_2$] = 0.059 M 62

3.8 Diagrammme E_hpH pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C et différentes concentrations de thiourée et de thiourée protonée. [Au] = 2.54 x 10^{-5} M; [$SC(NH_2)_2$] = [$HSC(NH_2)_2^+$] = a : 0.113 M, b : 0.131 M; c : 1.00 M, [$(SC(NH)(NH_2))_2^+$] = [$H_2NHNCSSC(NH_2)^+$] = 10^{-4} M 64

4.1a Particule d'or fixée au grain de pyrite. Veine d'or entre les grains de pyrite et de chalcopyrite 70

4.1b Particule d'or incluse dans un grain de pyrite 71

4.1c Particule d'or formée dans une veine de chalcopyrite située au milieu d'un grain de pyrite 71

4.2 Coupage de concentré de chalcopyrite pour l'échantillonnage et le traitement 73

4.3 Granulométrie en fonction du broyage pour un concentré de chalcopyrite aurifère 74

4.4 Cellule de lixiviation 74

4.5 Effet de la granulométrie sur l'extraction de l'or par la thiourée 76

4.6 Effet de la concentration de Fe^{3+} sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite 77

4.7 Graphique du logarithme de la vitesse de lixiviation de l'or en fonction du logarithme de la concentration initiale de sulfate de fer 77

4.8 Effet du débit d'air sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite .. 78

4.9 Effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite 79

4.10 Effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite 80

4.11 Graphique du logarithme de la vitesse de lixiviation de l'or en fonction du logarithme de la concentration initiale de H_2O_2 80

4.12 Effet de l'agitation sur l'extraction de l'or d'un concentré de chalcopyrite 81

4.13 Effet de la concentration de thiourée sur l'extraction de l'or en présence de Fe^{3+} 81

4.14 Graphique du logarithme de la vitesse de lixiviation de l'or en fonction du logarithme de la concentration de thiourée Fe^{3+} 5 g/L 82

4.15 Effet de la concentration initiale de thiourée sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite 83
4.16 Effet de la concentration initiale de thiourée sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite 84
4.17 Effet du pH sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite 84
4.18 Effet de la température sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite (thiourée 10 g/L, Fe^{3+} 5 g/L) 85
4.19 Effet de la température sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite (thiourée 5 g/L, H_2O_2 0.05 %) 86
4.20 Courbe d'Arrhénius pour l'extraction de l'or en présence de $Fe_2(SO_4)_3$ comme oxydant 86
4.21 Influence du pourcentage de pulpe sur la lixiviation de l'or 87
4.22 Prétraitement du concentré de chalcopyrite aurifère au H_2SO_4 90
4.23 Effet du prétraitement à l'acide sur la lixiviation du concentré de chalcopyrite aurifère en présence de thiourée 90
4.24 Dissolution de l'or et des métaux communs lors de la lixiviation par la thiourée d'un concentré de chalcopyrite aurifère avec addition de H_2O_2 pendant l'essai 92
4.25 Effet de la concentration de H_2O_2 sur la lixiviation de l'or du résidu de chalcopyrite ... 94
4.26 Effet de la concentration de thiourée sur la lixiviation de l'or du résidu de chalcopyrite 94
5.1 Effet de la concentration d'aluminium sur la cémentation de l'or 105
5.2 Effet du temps sur la cémentation de l'or 106
5.3 Effet de la concentration de charbon sur l'extraction de l'or 107
5.4 Isotherme du chargement de l'or sur le charbon activé 108
5.5 Effet de la concentration de charbon activé sur le taux d'extraction de la thiourée contenue dans la solution 108
5.6 Montage de la colonne d'adsorption pour l'extraction par échange ionique 111
5.7 Effet du débit sur le chargement d'or à l'équilibre sur un échangeur cationique acide fort (HCR-S) 113
5.8 Effet du débit sur le chargement d'or à l'équilibre sur un échangeur cationique acide fort (HCR-S) 113
5.9 Chargement à l'équilibre de certains métaux par un échangeur cationique acide fort (HCR-S) 114
5.10 Courbes des points de fuite pour le fer et la thiourée 115
5.11 Isotherme à l'équilibre pour l'extraction de l'or à l'aide d'un mélange D2EHPA 40 % - TBP 10 % 121
5.12 Isotherme à l'équilibre pour l'extraction de l'or à l'aide d'un mélange D2EHPA 40 % - TBP 10 % pour une solution de thiourée synthétique 121
5.13 Effet du pH sur la récupération de l'or avec D2EHPA 40 % - TBP 10 % 122
5.14 Extractions successives de l'or contenu dans la solution de thiourée à l'aide d'un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 % 122
5.15 Isotherme de réextraction de l'or contenu dans un mélange D2EHPA - TBP avec du HCl 10 % 124

6.1 Potentiel du complexe or(I)thiourée et de l'hydrogène 137
6.2 Autoclave en titane (1 L) utilisé pour les essais de réduction par l'hydrogène 139
6.3 Schéma du montage pour les essais de réduction sous pression 139
6.4 Montage électrochimique 141
6.5 Cellule électrolytique 141
6.6 Schéma de l'électrode de travail pour l'étude électrochimique 142
6.7 Effet de différents éléments sur la récupération de l'or par réduction avec l'hydrogène .. 143
6.8 Effet de la température sur la récupération de l'or par l'hydrogène 144
6.9 Courbe d'Arrhénius montrant l'effet de la température sur la vitesse de précipitation de l'or en présence de platine platiné 144
6.10 Effet de la température sur la réduction par l'hydrogène 146
6.11 Courbe d'Arrhénius montrant l'effet de la température sur la vitesse de précipitation de l'or en présence de nickel 146
6.12 Effet de la température sur la récupération de l'or et sur la dissolution du nickel pendant la réduction sous l'action de l'hydrogène 147
6.13 Effet de la pression de l'hydrogène sur la récupération de l'or à partir d'une solution pure de thiourée 147
6.14 Effet de la pression de l'hydrogène sur la récupération de l'or à partir d'une solution de thiourée renfermant des impuretés 148
6.15 Relation entre l'ordre de la vitesse de réaction et la concentration d'or en solution pure de thiourée 149
6.16 Relation entre l'ordre de la vitesse de réaction et la concentration d'or dans une solution de thiourée renfermant des impuretés 149
6.17 Effet du pH sur la récupération de l'or par l'hydrogène 150
6.18 Effet de la concentration de thiourée sur la récupération de l'or au moyen d'hydrogène et de nickel en poudre 151
6.19 Dissolution du nickel pendant la précipitation de l'or sous pression d'hydrogène 151
6.20 Effet de la présence d'impuretés sur la récupération de l'or avec de l'hydrogène 153
6.21 Reproductibilité de la réduction par l'hydrogène. Pression de H_2 : 70 kPa 153
6.22 Reproductibilité de la réduction par l'hydrogène. Pression de H_2 : 6 000 kPa 154
6.23 Courbes de polarisation cathodique du complexe or(I)thiourée en présence d'azote et d'hydrogène 154
6.24 Courbes potentiostatiques pour le complexe or(I)thiourée 155
6.25 Influence de la pression d'hydrogène sur la réduction de l'or contenu dans un mélange organique D2EHPA 40 % – TBP 10 %, 100 °C 156
6.26 Influence de la pression d'hydrogène sur la réduction de l'or contenu dans un mélange organique D2EHPA 40 % – TBP 10 %, 120 °C 156
6.27 Photographie par microscopie électronique à balayage de la poudre produite à 95 °C, 2 069 kPa 159
a) solution synthétique pure (agitateur en acier inoxydable)
b) solution synthétique pure (poudre de nickel)
6.28 Photographie par microscopie électronique à balayage du précipité produit 160
a) aspect du précipité d'or

b) section polie
c) diffusion à faisceau inversé
6.29a Photographie par microscopie électronique à balayage d'une particule d'or précipitée par hydrogénation (50 °C, 70 kPa H_2, platine platiné) 161
6.29b Photographie par microscopie électronique à balayage de particules d'or précipitées par hydrogénation (50 °C, 70 kPa H_2, platine platiné) 162
6.30 Photographie par microscopie électronique à balayage du précipité d'or obtenu par hydrogénation d'une solution contenant des impuretés (70 kPa H_2, 35 °C, 40 mg/L poudre de NiO) 162
a) échelle : 20 µm
b) échelle : 2 µm
c) section polie
6.31 Photographie par microscopie électronique à balayage de poudre produite à 95 °C, 2 068 kPa 164
a) aspect du précipité
b) section polie
6.32 Spectres de diffraction des précipités d'or obtenus par hydrogénation d'une solution d'or-thiourée 165
A-1 Aspect des produits de précipitation d'une solution de thiourée 179
A-2 Cristaux de cuivre - Thiourée 179
A-3 Photographie par faisceau inversé du complexe cuivre-thiourée 180
A-4 Photographie montrant la distribution du soufre dans les cristaux 180
A-5 Photographie montrant la distribution du cuivre dans les cristaux 181
A-6 Spectre infrarouge de la thiourée 181
A-7 Spectre infrarouge du disulfure de formamidine dihydrochloré 182
A-8 Produit d'oxydation de la thiourée (disulfure de formadine) précipité dans du H_2SO_4 0.1 M 182
A-9 Échantillon du précipité principalement composé du complexe organo-métallique 183
A-10 Complexe tris(thiourée)sulfate de cuivre hydraté (impure) 183
A-11 Diagrammes des bandes d'adsorption 184
B-1 Particule de charbon activé 192
B-2 Aspect des pores à la surface du charbon activé 192
B-3 Localisation de l'or sur des particules de charbon activé 193
B-4 Vue détaillée des pores du charbon chargés d'or 193
B-5 Analyse du soufre par diffusion inversée du faisceau 194
B-6a Spectre général ESCA du charbon activé chargé à partir d'une solution de chlorure d'or 194
B-6b Spectre détaillé ESCA de la région de l'or pour un charbon activé chargé à partir d'une solution de chlorure d'or 195
B-7 Spectre général ESCA du charbon activé chargé à partir d'une solution de cyanure d'or 195
B-8a Spectre général ESCA du charbon activé chargé à partir d'une solution d'or-thiourée .. 196

B-8b Spectre détaillé ESCA de la région de l'or pour un charbon activé chargé à partir d'une solution d'or-thiourée 196
B-8c Spectre détaillé ESCA de la région du soufre pour un charbon activé chargé à partir d'une solution d'or-thiourée 197
B-8d Spectre détaillé ESCA de la région de l'azote pour un charbon activé chargé à partir d'une solution d'or-thiourée 197

Chapitre 1 :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I : Techniques de récupération de l'or

1.1 CYANURATION

1.1.1 Mécanisme de dissolution de l'or

La dissolution de l'or par le cyanure se produit de façon électrochimique (1). Elle implique la dissolution anodique de l'or, menant à la formation d'aurocyanure, et la réduction de l'oxygène :

réaction anodique :

$$Au + 2\ CN^- \longrightarrow Au(CN)^-_2 + é \qquad (1)$$

réaction cathodique :

$$\tfrac{1}{2}\ O_2 + H_2O + é \longrightarrow 2\ OH^- \qquad (2)$$

De façon générale, la cyanuration est pratiquée à un pH basique. Si le pH se dirige vers des valeurs acides, le cyanure se décompose selon :

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad (3)$$

Le cyanure d'hydrogène (HCN) est très toxique et donc à éviter. Commercialement, la lixiviation se pratique à des pH >10. Exceptionnellement, elle se pratique à un pH <10 lorsque le gisement contient de l'antimoine.

Dans les travaux menés sur la cinétique de lixiviation de l'or (1) les conclusions suivantes ont été tirées :

- pour une concentration d'oxygène élevée en solution, le taux de dissolution de l'or augmente avec la concentration en cyanure;
- pour une forte concentration de cyanure, la cinétique de réaction augmente avec la concentration de peroxyde d'hydrogène;
- la cinétique de dissolution de l'or est fonction de la surface totale du métal exposé;
- la cinétique de dissolution augmente avec la vitesse d'agitation;
- la cinétique de lixiviation augmente relativement peu avec l'augmentation de température et les énergies d'activation sont relativement faibles (2-5 kcal/mole).

En général, la cyanuration se pratique à une concentration en cyanure de 0.1 à 1.0 g/L NaCN. Passée cette limite, l'augmentation de la concentration de cyanure n'améliore généralement pas l'extraction et occasionne une augmentation de la consommation en cyanure.

1.1.2 Minéraux réactifs

Plusieurs minéraux forment des complexes cyanurés stables comme l'indique le tableau 1.1 (2) :

Tableau 1.1 - Constantes de formation des complexes cyanurés

Ion	Complexe	log B
Ag^{+}	$Ag(CN)_2^-$	21.1
Au^{+}	$Au(CN)_2^-$	38.3
Cu^{+}	$Cu(CN)_4^{3-}$	30.3
Cd^{2+}	$Cd(CN)_4^{2-}$	18.9
Hg^{2+}	$Hg(CN)_4^{2-}$	41.5
Ni^{2+}	$Ni(CN)_4^{2-}$	31.3
Zn^{2+}	$Zn(CN)_4^{2-}$	16.7
Co^{2+}	$Co(CN)_6^{3-}$	64.0
Cr^{3+}	$Cr(CN)_6^{3-}$	-
Fe^{2+}	$Fe(CN)_6^{4-}$	35.4
Fe^{3+}	$Fe(CN)_6^{3-}$	43.6
Mn^{3+}	$Mn(CN)_6^{3-}$	9.7

Parmi ces espèces métalliques, celles que l'on retrouve le plus souvent associées aux minerais d'or sont le zinc, le mercure, le cuivre et le fer.

Les minerais de zinc sont modérément solubles dans une solution de cyanure (3). Ils peuvent cependant causer une interférence lors de la lixiviation s'ils sont présents en grande concentration, falsifiant l'analyse servant à déterminer la concentration de cyanure libre et augmentant la consommation de cyanure. Le mercure, quant à lui, augmente peu la consommation de cyanure, mais occasionne un problème dans un circuit de CEP. Les minerais de cuivre sont très solubles dans une solution de cyanure. Le seul à avoir une solubilité limitée est la chalcopyrite. Par conséquent, la consommation de cyanure s'en trouve considérablement augmentée. En règle générale, il est préférable d'opter pour un traitement de flottation lorsque la teneur en cuivre d'un minerai >O.3 % Cu. Malgré que l'or soit souvent associé à des minerais de fer, ce dernier est rarement un problème (consommation de cyanure et récupération). La marcassite et la pyrrhotite réagissent rapidement avec le cyanure, occasionnant une forte consommation. Le remède à ce problème est d'inclure une étape de préaération qui solubilise le sulfure et élimine la formation de thiocyanate (principal responsable de cette grande consommation de cyanure).

1.2 TRAITEMENT DES MINERAIS RÉFRACTAIRES

Au cours de la dernière décennie, d'importants efforts ont été consacrés à mettre au point de nouvelles techniques de traitement dans l'industrie aurifère. Ces recherches visent principalement les objectifs suivants :

- améliorer le rendement économique des procédés,
- améliorer la pureté globale des produits,
- améliorer la récupération globale,
- diminuer l'impact environnemental.

Le prétraitement s'applique lorsque l'or est finement disséminé dans le minerai et ne peut être libéré par un moyen mécanique tel que le broyage. L'arsénopyrite est un exemple commun de minerai réfractaire.

Le tableau 1.2 indique les principales méthodes de prétraitement qui peuvent être appliquées aux minerais aurifères réfractaires. Afin de libérer l'or contenu dans ces minerais, on utilise diverses méthodes : le grillage (4), l'oxydation sous pression à l'acide (5–7), le procédé d'oxydation biologique (8–10), le procédé Arseno (11), le procédé Nitrox de Prochem (12–13), le procédé à l'acide Caro (14), l'oxydation alcaline (15–16) et la lixiviation sous pression au chlore (17).

La mise au point de ces méthodes est devenue nécessaire en raison des inquiétudes environnementales soulevées à l'égard du grillage et en raison de leurs avantages économiques. Dans ce groupe de nouvelles techniques de prétraitement, seule l'oxydation acide sous pression, mise au point par Sherritt Gordon, est utilisée à l'échelle industrielle, soit aux installations de traitement de l'or McLaughlin de Homestake, en Californie, et aux installations Sao Bento de Gencor, au Brésil.

Le traitement biologique des minerais sulfurés complexes implique différentes étapes. Après flottation, le minerai est broyé en milieu acide. La bio-oxydation rend l'or lixiviable et le minerai passe ensuite à la cyanuration. Les minerais sulfurés sont sujets à l'oxydation directe ou indirecte par des micro-organismes tels que *le Thiobacillus Ferrooxydans* et *le Thiobacillus Thiooxydans*.

Oxydation directe :

$$2\ FeS_2 + 15/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 \qquad (4)$$

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3\ FeSO_4 + 2\ S \qquad (5)$$

$$2\ FeSO_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3/2\ H_2O \qquad (6)$$

$$2\ S + 3\ O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2SO_4 \qquad (7)$$

Tableau 1.2 – Prétraitements utilisés dans le traitement des minerais d'or réfractaires

	Prétraitement		
Procédé	Réactif	Conditions	Utilisation
Grillage	O_2	450 à 750°C	En usine
Oxydation	H_2SO_4, O_2	170 à 190°C, 1300 à 2000 kPa	En usine
Procédé Arseno+	O_2, $CaCO_3$, catalyseur	60 à 120°C, 1400 kPa	En usine pilote en 1988
Oxydation biologique	Thiobacillus - ferrooxydans - thiooxydans Substances nutritives	25 40°C, pH de 1 à 3, air	En usine pilote
NITROX (Prochem)	HNO_3, $CaCO_3$ $Ca(OH)_2$	1 à 2M HNO_3, 80 à 100°C	En usine pilote en 1987
Procédé acide Caro	H_2SO_4, H_2O_2	pH de 1.5, 400 à 500 mV	En laboratoire
Oxydation alcaline	NaOH, air ou O_2	env. 75°C, pH env. 10, PO_2, 100 à 120°C	En laboratoire
Lixiviation sous pression de chlore*	O_2, HCl, NaCl	180 à 200°C, HCl 1-2N	En laboratoire

\+ Procédé pour l'arsénopyrite et la pyrite réfractaire.

* Procédé pour la lixiviation et le prétraitement simultanés. Oxydation indirecte

Le procédé NITROX fait appel à l'acide nitrique pour libérer l'or contenu dans l'arsénopyrite (12).

$$3\ FeAsS + 14\ HNO_3 + 2\ H_2O \longrightarrow 3\ FeAsO_4.2H_2O + 3\ H_2SO_4 + 14\ NO \quad (8)$$

$$3\ FeS_2 + 18\ HNO_3 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + 15\ NO + 6\ H_2O \quad (9)$$

L'acide nitrique est régénéré au contact du bioxyde d'azote et de l'oxygène. Les solides prétraités et la liqueur d'attaque sont mis en contact avec du calcaire afin d'extraire le NO_x de la pulpe et cette dernière est ensuite filtrée. Les solides lavés sont stabilisés par ajout de chaux et acheminés à la cyanuration en vue d'extraire l'or, tandis que le filtrat est renvoyé à la solution d'appoint. Le procédé Arseno (18) emploie l'oxydation sous pression. Il comporte trois étapes principales : 1) prétraitement avec O_2 sous pression (1 400 kPA) à une température de 60 à 120 °C, 2) cyanuration des solides et 3) précipitation des rejets.

L'oxydation biologique a été vérifiée à l'échelle pilote et l'on prévoit l'essai en usine-pilote des procédés Arseno (18) et NITROX de Prochem (19) dans un proche avenir. Selon Wright Engineers, l'oxydation biologique et le procédé Arseno présentent des coûts de fonctionnement et d'immobilisation moindres que ceux de l'oxydation sous pression (20). Dans son rapport annuel, Giant Bay Resources fait valoir que le coût global du procédé de lixiviation en biocuve coûte beaucoup moins cher que le grillage et l'oxydation sous pression (21).

Avant que le procédé Arseno ne soit commercialement attirant, il faudra qu'une analyse économique soit réalisée. Pour autant que nous le sachions, il n'existe pas d'information technique sur la nature du catalyseur employé. On prévoit que l'analyse économique du procédé NITROX sera effectuée au cours de l'an prochain ou plus tard; cette analyse démontrera si la méthode utilisant de l'acide nitrique peut être viable.

Quant aux autres procédés (procédé acide Caro, oxydation alcaline et lixiviation sous pression au chlore), il est nécessaire de régler certains problèmes techniques avant qu'ils puissent présenter un attrait économique. L'oxydation alcaline exige une consommation excessive de produits chimiques et il faudra démontrer la viabilité économique du procédé Caro. En ce qui concerne la lixiviation sous pression au chlore, il faut recycler la solution de lixiviation pour que ce procédé s'avère intéressant et il faudra également fournir des efforts considérables pour en démontrer la viabilité économique et technique.

1.3 AUTRES MÉTHODES DE LIXIVIATION DE L'OR

La recherche d'un procédé pouvant remplacer la cyanuration a conduit à la mise au point de plusieurs techniques. Parmi les lixiviants non classiques, la thiourée (22-25), le thiosulfate (26-28), le chlorure (17, 29, 30) et, récemment, le Bio-D (31) sont les plus populaires. Le tableau 1.3 indique les réactifs chimiques et les conditions d'utilisation nécessaires à l'emploi de ces méthodes. Au cours des cinq à six dernières années, d'importants travaux de recherche ont porté, partout dans le monde, sur la mise au point du traitement des matières aurifères par la thiourée tandis que la lixiviation au thiosulfate et au chlorure recevaient une attention modérée. La publicité qui a entouré le nouveau réactif Bio-D a créé un intérêt vif et soudain dans ce domaine (32-33).

Tableau 1.3 – Nouvelles méthodes de lixiviation pour le traitement de l'or

Procédé	Réactifs	Conditions
Thiourée amb	Thiourée, H_2SO_4, SO_2, H_2O_2, NaOH	5-15 g/L $CS(NH_2)_2$; T_{amb} pH = 1.5 à 2.5; 135-200mV*
Thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$, NH_3, O_2, SO_2	$S_2O_3^{2-}$ à env. 0.5 M; pH = 8 à 9.5; Cu^{2+} à 0.04 M 50-65°C; O_2 : 1 kg/cm²
Chlorure	HCl, Cl_2, NaCl, Cu^{2+}	pH = 3, 490-720 mV*
Bio-D	NaBr, Bio-D (oxydant)	pH = 6.5 à 7.5; T_{amb}

* Potentiel rédox par rapport à l'électrode calomel.

Le tableau 1.3 présente les caractéristiques de ces nouvelles méthodes de lixiviation pour le traitement de l'or. Parmi ces procédés, seul celui ayant trait à la thiourée est employé commercialement en Australie (34) et en Europe (22). Une mine d'or de Californie prévoit dans un proche avenir traiter son concentré de pyrite à l'aide de ce procédé (35). Le Japon et la Chine ont manifesté de l'intérêt à l'égard de la thiourée (36-37).

La lixiviation à la thiourée fait appel au réglage de la force électromotrice et du pH. L'utilisation du SO_2 est liée au réglage de la force électromotrice et se traduit en outre par une faible consommation de thiourée. L'extraction de l'or contenu dans la solution peut être faite par cémentation métallique (poudre d'aluminium) après filtration, ou par purification (charbon activé, échangeur d'ions ou extraction par solvant), c'est-à-dire des étapes de concentration et de récupération.

La thiourée offre plusieurs avantages : la possibilité de traiter les matières réfractaires à la cyanuration, une faible sensibilité aux effets délétères des métaux communs (Cu, Pb, Zn, Sb, As), une lixiviation à cinétique rapide et un faible impact sur l'environnement. L'aspect environnemental de la thiourée est un sujet en cours d'étude. Le présent document n'élaborera pas ce thème, car l'auteur considère que des développements se produiront bientôt et permettront de mieux cerner le sujet. L'application de cette technique est retardée à cause de la consommation habituellement élevée de réactifs et de l'absence de données sur la récupération de l'or et de l'argent contenus dans les solutions. De plus, la lixiviation à la thiourée est limitée aux quelques minerais qui permettent un traitement acide.

Quant aux trois autres procédés (thiosulfate, chlorure et Bio-D), aucun n'est encore rendu à l'étape de l'usine-pilote. On peut les utiliser pour le traitement des minerais réfractaires à la cyanuration, mais ces procédés coûtent habituellement cher. On possède peu de données sur la récupération de l'or et de l'argent contenus dans les liqueurs mères associées à ces systèmes et on ne connaît pas de méthode éprouvée de récupération. La lixiviation au thiosulfate se caractérise par la facilité de récupérer l'or contenu dans les résidus (principalement les résidus de cuivre) et par la faible toxicité de ses effluents. Le procédé au chlorure est très rapide et donne, dans certains cas, des récupérations élevées de l'or, de l'argent et d'autres métaux produits. L'or peut être extrait de la

solution grâce au charbon activé. Le charbon est broyé et brûlé afin de donner des lingots d'or. La seconde possibilité est d'utiliser l'extraction par solvant suivie de l'électrolyse ou de la réduction sous pression. Toutefois, la lixiviation au chlorure implique une corrosion extrême, une faible sélectivité, la pollution de l'environnement et la perte d'or par absorption sur les minéraux. Quant au Bio-D, les informations à son sujet sont limitées. L'évaluation économique qualitative, réalisée par CANMET, n'est pas très optimiste à l'heure actuelle. Un complément de données sera nécessaire afin d'évaluer plus à fond ce procédé.

Tableau 1.4 – Caractéristiques des nouvelles techniques de lixiviation pour le traitement de l'or

Procédé	Avantages	Inconvénients	Utilisation
Thiourée			
	- Peut traiter des matières réfactaires à la cyanuration. - Pas d'effet négatif des inhibiteurs tels le cuivre, le zinc, le plomb, l'antimoine, l'arsenic - Pas d'effet nuisible sur l'environnement.	- Forte consommation de réactifs. - Emploi limité aux minerais contenant peu d'espèces solubles à l'acide	En usine
Thiosulfate			
	- Facile à incorporer au traitement des résidus. - Peut traiter des matières réfractaires (p.ex., minerai manganifère. - Faible toxicité.	- Forte consommation de réactifs. - Il n'y a pas de méthode permettant de récupérer l'or contenu dans les solutions.	À l'essai
Chlorure			
	- Forte extraction de l'or - Peut traiter les matières réfractaires. - L'extraction des métaux contenus dans les solutions peut être facile.	- Forte consommation de précieux réactifs: coût. - Pollution: faible tolérance - Sujet aux pertes d'or par adsorption sur les minéraux. - Très corrosif. - Absence de sélectivité	À l'essai
Bio-D			
	- Peut traiter les matières réfractaires. - Taux élevé d'extraction de l'or dans certains cas.	- Coûteux (consommation de Bio-D). - Peu de données sur le procédé.	Inconnue

1.4 RÉCUPÉRATION DE L'OR DE LA SOLUTION DE CYANURE

1.4.1 Cémentation par le zinc

a) Introduction

En 1907, C.N. Merrill introduisit la poudre de zinc, ce qui permit de diminuer considérablement la quantité de zinc utilisée et d'obtenir une précipitation rapide. Finalement, T.B. Crowe amena l'étape de désaération (vacuum) qui diminua considérablement la consommation de zinc en abaissant la teneur en oxygène de la solution à environ 1 ppm. C'est la combinaison de ces méthodes qui est connue aujourd'hui sous le nom de procédé Merrill–Crowe (38).

b) Mécanisme et principe

La cémentation est un mécanisme électrochimique par lequel un métal noble est précipité ou réduit à l'état métallique par un métal commun. Ainsi, nous avons dans le cas du complexe or–cyanure (39–40) :

$$Au(CN)_2^- + é \rightleftharpoons Au + 2\ CN^- \qquad E° = -0.60\ V \qquad (10)$$

qui représente la réduction de l'or. La dissolution anodique du zinc et la formation du tétracyano–complexe est exprimée par :

$$Zn + 4\ CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 4\ é \qquad E° = -1.35\ V \qquad (11)$$

La combinaison des réactions (10) et (11) mène à :

$$2\ Au(CN)_2^- + Zn \rightleftharpoons 2\ Au + Zn(CN)_4^{2-} \qquad E° = -1.95\ V \qquad (12)$$

Une étude détaillée de la cémentation par le zinc a donné la réaction suivante (43) :

$$Zn° + Au(CN)_2^- + H_2O + 2\ CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + OH^- + Au° + \tfrac{1}{2}\ H_2 \qquad (13)$$

La réaction est contrôlée par la diffusion, mais il y a lieu de remarquer que la concentration de cyanure libre influence le mécanisme. De plus, lorsque la concentration de cyanure libre est inférieure à 3.5×10^{-3} M, la cémentation se déroule avec la formation d'un produit intermédiaire, soit l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$).

La figure 1.1 (41) montre les espèces chimiques existant à l'équilibre dans le cas où la concentration de cyanure est de 10^{-3} M, celle du Zn^{2+} de 10^{-4} M et celle de $Au(CN)_2^-$ de 10^{-4} M. Ce diagramme de Pourbaix permet de constater que, peu importe la valeur du pH, la réduction du complexe or–cyanure est toujours possible.

Pour des valeurs de pH maintenues à un niveau inférieur à environ 11.1, le zinc reste à l'état soluble, c.–à–d. sous forme de $Zn(CN)_4^{2-}$; par contre, lorsque le pH excède cette valeur, la formation de $Zn(OH)_2$, produit insoluble, est imminente et perturbe la précipitation de l'or.

Les impuretés ont une influence sur la précipitation de l'or par le zinc. Des composés tels que les sulfates, sulfures, thiosulfates et ferrocyanures présents en concentration de l'ordre de 10^{-2} M à 10^{-3} M affectent la récupération de l'or de 1 à 2 % (41). Il semble qu'à des concentrations plus faibles, soit 1 à 5 x 10^{-4} M, le thiosulfate $(S_2O_3)^{2-}$ et le sulfite (SO_3^{2-}) favorisent la cinétique de précipitation alors que le sulfure (S^{2-}) est très néfaste (39). Le sulfure, que l'on rencontre notamment dans le traitement des minerais sulfureux (S^{2-}), peut être éliminé par addition d'un sel de plomb qui, en se solubilisant, forme du PbS et élimine la formation de ZnS.

Les métaux tels que le cuivre, le nickel et le cobalt n'ont pas d'effet négatif sur le taux de cémentation, si ce n'est qu'ils affectent la teneur en or du cément. Des métalloïdes, tels l'antimoine et l'arsenic, sont cependant une source de problèmes lors de la précipitation. À un niveau aussi faible que 1 ppm, ils peuvent réduire la cinétique de cémentation de 20 %.

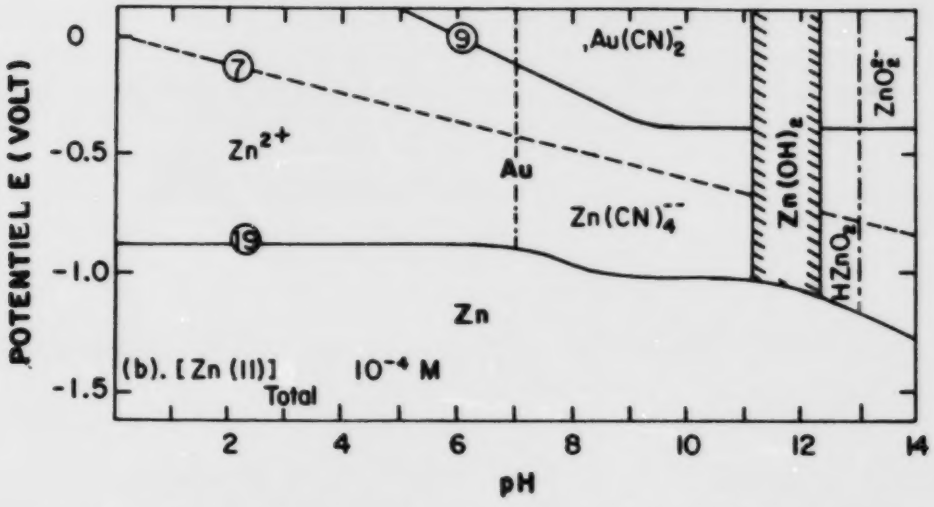


Figure 1.1 – Diagramme de Pourbaix pour le système Zn° – H_2O – CN^- à 25 °C.
$[CN]_{tot} = 10^{-3}$ M, $[Au(CN)]_2^- = 10^{-4}$ M, p_{H2} = 1 atm. (44)

1.4.2 Charbon activé

a) Introduction

Ce n'est qu'en 1950 que le Bureau américain des mines développa les bases de l'utilisation du charbon-en-pulpe (CEP), lesquelles sont connues aujourd'hui sous le vocable de procédé Zadra (42). Il fallut attendre en 1973 pour que le CEP fasse une percée dans le domaine de la récupération de l'or (43). Les principaux obstacles qui freinaient cette application étaient l'absence de procédé pour l'élution et la réactivation du charbon de même que la forte perception positive pour le procédé Merrill-Crowe.

b) Procédé

La figure 1.2 décrit les différentes étapes et options relatives à l'utilisation du charbon activé pour la récupération de l'or.

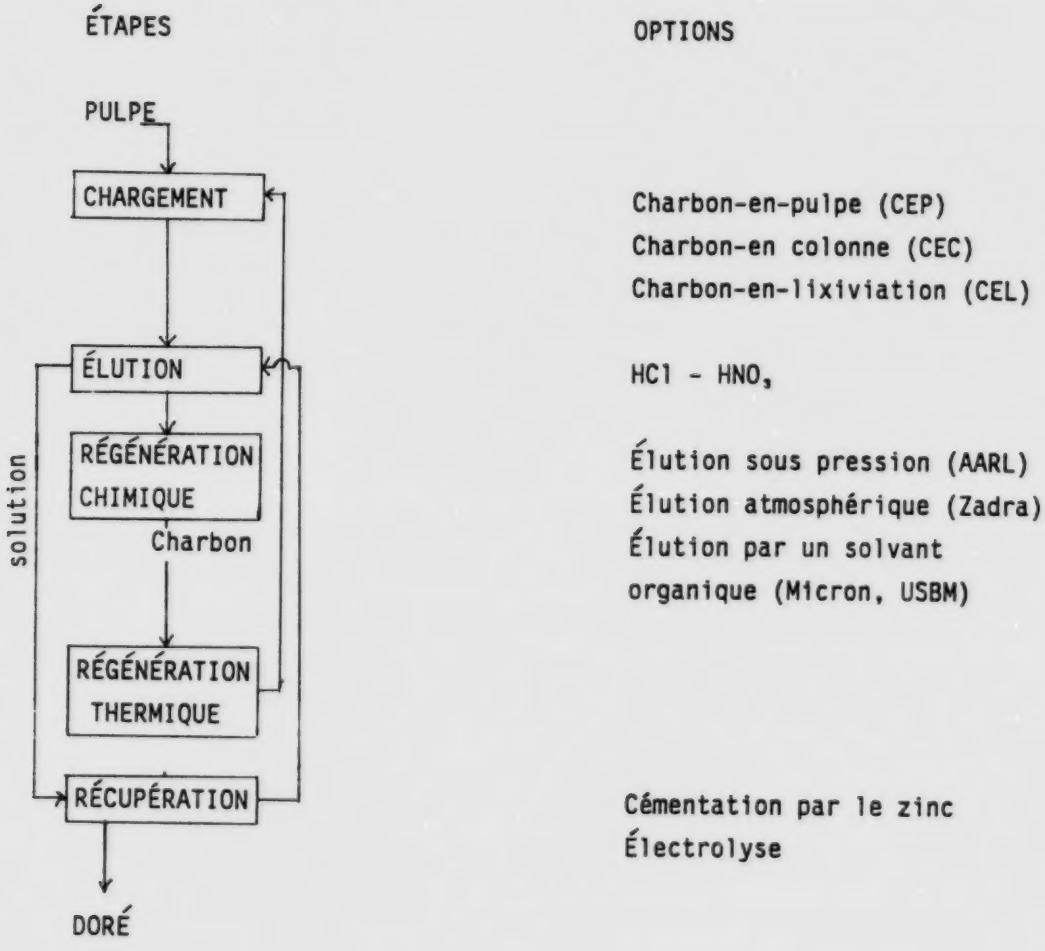


Figure 1.2 – Différentes étapes et options reliées à l'utilisation du charbon activé pour le traitement des minerais d'or

i) Chargement

Le chargement de l'or et de l'argent contenus dans une solution peut se faire de trois façons : par charbon en pulpe (CEP), par charbon en colonne (CEC) ou par charbon en lixiviation (CEL).

Un minerai se prête davantage au procédé de CEP lorsqu'il présente les caractéristiques suivantes : sa teneur en or n'est pas très élevée et sa réponse à la filtration est médiocre.

Lorsque la liqueur mère contient peu de solides en suspension, comme c'est le cas dans une solution issue d'une lixiviation en tas ou encore pour une solution provenant d'une étape de décantation, il devient opportun d'utiliser l'adsorption par charbon en colonne (CEC). Finalement, la technique de charbon en lixiviation (CEL) est utilisée dans le cas où le minerai d'or contient un composé organique carboné qui perturbe la dissolution de l'or.

ii) Élution

La méthode élaborée par Zadra (38) fut la première à être utilisée industriellement. Elle consiste à mettre en contact le charbon chargé avec une solution de NaOH 1 % - NaCN 2 % à 90 °C. Un des désavantages de cette méthode est la lenteur du processus, lequel requiert de 1 à 3 jours, entraînant ainsi un inventaire substantiel d'or emprisonné dans le circuit. Une version modifiée du procédé Zadra, opérant sous pression à 140 °C, réduit le temps d'élution à environ 12 heures (44).

L'élution sous pression est couramment utilisée en Afrique du Sud. Cette méthode, mise au point par les Laboratoires de recherche de l'Anglo-American (45), consiste à prétraiter le charbon chargé avec une solution concentrée de cyanure (NaCN 5-10 %, NaOH 1 %) puis à l'éluer sous pression à 110 °C pendant 10 à 12 heures avec de l'eau désionisée. La qualité de l'eau utilisée est un facteur critique et représente la principale limite à cette méthode.

L'utilisation d'un solvant organique (éthanol 10-20 %) permet de comprimer considérablement la période d'élution (8 à 12 heures) lorsqu'on l'intègre au procédé Zadra. Une méthode d'élution utilisant un solvant organique à été mise au point par Micron Research (46). Le charbon conditionné par une solution de cyanure est par la suite soumis à une désorption par distillation à l'aide de méthanol. L'extraction de l'or nécessite de 4 à 6 heures à une température d'environ 80 °C. Le grand avantage de cette technique est une forte concentration finale de l'éluat qui contient de 10 à 20 g/L $Au(CN)_2^-$.

iii) Régénération

La bonne marche d'un circuit opérant avec du charbon activé dépend de l'efficacité de régénération du charbon. Un charbon mal régénéré entraînera des chargements d'or plus faibles et une extraction problématique.

L'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique sont utilisés afin de laver le charbon. Le lavage à l'acide ne restaure qu'une partie de l'activité du charbon en déplaçant les éléments perturbants tels que le calcium, la silice, le cuivre et le magnésium. Il n'est cependant pas apte à déplacer les contaminants organiques. D'autre part, la réactivation thermique élimine ces composantes et restaure l'activité du charbon à un niveau adéquat (47). La régénération thermique consiste à chauffer le charbon dans une atmosphère d'eau à une température avoisinant 750 °C. De plus, on a récemment trouvé (48) qu'il est préférable de n'envisager qu'une régénération partielle du charbon. En effet, une régénération trop poussée entraîne l'amollissement du produit et diminue sa résistance à l'attrition.

1.5 ÉLECTROLYSE

1.5.1 Introduction

Le procédé Zadra, conçu dans les années 1950, a constitué la base de l'utilisation de l'électrolyse dans le traitement des minerais d'or (42). Cette technologie n'a vraiment donc pris son essor qu'une vingtaine d'années plus tard et ce, grâce à la prolifération du procédé de CEP. Par la suite, différents types de cellules d'électrolyse ont vu le jour. Elles sont circulaires ou rectangulaires et utilisent, pour la plupart, des électrodes poreuses à lit compacté.

1.5.2 Mécanisme et principe

Les réactions anodique et cathodique ayant cours lors de l'électrolyse sont représentées ci-dessous :

$$\text{anode:} \quad 4\ OH^- \longrightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4\acute{e} \tag{15}$$

$$\text{ou } 2H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\acute{e} \tag{16}$$

$$\text{cathode:} \quad 2\ H_2O + 2\ \acute{e} \longrightarrow H_2 + 2\ OH^- \tag{17}$$

$$Au(CN)_2^- + \acute{e} \longrightarrow Au + 2\ CN^- \tag{18}$$

La réaction anodique est donc celle du dégagement d'oxygène pendant que l'or est déposé à la cathode où s'effectue simultanément un dégagement d'hydrogène. L'efficacité du courant, lors de la déposition cathodique de l'or, n'est d'ailleurs pas très élevée alors que l'évolution de l'hydrogène est significative.

Le pourcentage d'espèces électroactives déposées lors du passage de l'électrolyte dans la solution est représenté par l'équation (49) :

$$E = 1 - C_f/C_i \tag{19}$$

$$= 1-e^{-L/\lambda} \tag{20}$$

où C_f et C_i sont les concentrations finale et initiale, L est l'épaisseur totale de la cathode et λ la longueur caractéristique de la cellule. De même, la concentration d'espèces électroactives au temps t (appelée Ct) est exprimée par :

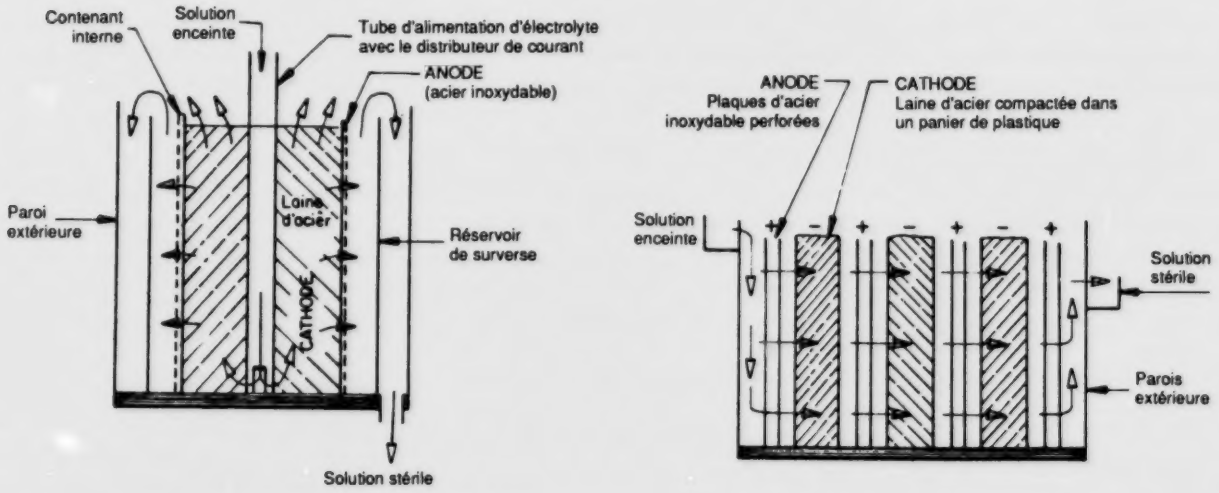
$$C_t = C_0 e^{-\frac{uEt}{v}} \tag{21}$$

où C_0 = concentration initiale au temps zéro;
u = le débit de la solution;
E = la proportion d'espèces déposées lors d'une "passe";
t = le temps
v = le volume de solution.

Pour une solution de cyanure, la déposition cathodique s'effectue lorsque le potentiel est inférieur à -1.0 V (E.C.S.) (49). Si le potentiel est supérieur à -1.0 V, il n'y a pas de déposition. Pour un potentiel entre -1.0 V et -1.3 V, la déposition est limitée par la cinétique. Lorsque le potentiel est plus bas que -1.3 V, le phénomène devient dépendant du transport de masse.

1.5.3 Concepts et applications

Différents types de cellules d'électrolyse ont été développés. La cellule à plaques parallèles, la cellule Zadra, la cellule NIM à copeaux de graphite et la cellule AARL sont parmi les principales. Leur point commun est qu'elles utilisent toutes une cathode poreuse compactée. Le type d'écoulement du catholyte dans la cellule différencie les deux groupes. En effet, on y retrouve un type de cellule où l'écoulement de l'électrolyte est parallèle à la direction du courant (cellule à plaques parallèles) et un autre type où l'écoulement de l'électrolyte est perpendiculaire à la direction du courant (cellules Zadra et AARL). La figure 1.3 schématise les situations. La cellule à plaques parallèles s'avère la plus performante. La principale raison est qu'elle réduit au minimum les fuites de catholyte (zone où la déposition est absente) et procure ainsi une efficacité d'extraction optimale. Rappelons-nous que la déposition de l'or dépend du potentiel et aussi de l'épaisseur de la cathode (section 1.5.2).



1.3a Écoulement perpendiculaire

1.3b Écoulement parallèle

Figure 1.3 – Schémas des principaux types de cellule d'électrolyse pour la récupération de l'or

À cause des complications entraînées en essayant de récupérer tout l'or dans une seule étape, la pratique courante est de recirculer plusieurs fois l'électrolyte jusqu'à ce que la teneur en or atteigne 5–10 mg/L. Les techniques d'électrolyse employées dépendent de la méthode d'élution. L'approche Zadra opère une élution en circuit fermé avec l'électrolyse tandis que la méthode AARL opère le traitement multiple d'un réservoir de rétention contenant l'éluat. La méthode Zadra a l'avantage d'accélérer l'élution en diminuant constamment la teneur en or de l'éluat.

1.6 AUTRES MÉTHODES DE RÉCUPÉRATION DE L'OR DES SOLUTIONS

Les résines échangeuses d'ions et les solvants (50–51) sont prometteurs en tant que méthodes substituts au charbon activé. On pourrait les intégrer directement à l'étape de lixiviation ou les mettre en contact avec la pulpe après la lixiviation. En Union soviétique, on utilise commercialement la technique de la résine en pulpe (désignée par le sigle REP).

Par rapport aux charbons, les résines ont des vitesses de réaction plus grandes, des capacités de fixation plus élevées, des phases d'élution et de régénération moins coûteuses ainsi qu'une plus grande résistance à la plupart des agents organiques et inorganiques d'encrassement. En outre, elles produisent des effluents plus propres que les charbons. Les résines produites jusqu'à présent sont plus petites que les particules de charbon et elles nécessitent des tamis plus fins. Compte tenu de la densité des résines par rapport à celle du charbon, leur mélange devra être mieux équilibré. Les résines peuvent présenter certains inconvénients (sélectivité de la fixation, résistance physique) (52-53). Les procédés SEP (solvant en pulpe) et EIC (échange ionique en continu) ont des taux d'extraction élevés. Le procédé EIC peut traiter avec une bonne efficacité des solutions avec des solides en suspension (54). Le procédé SEP doit, pour prouver sa viabilité, démontrer qu'il s'accompagne d'une faible perte de solvant.

On a essayé les résines anioniques faiblement basiques et fortement basiques afin de récupérer l'or et l'argent des solutions de cyanure (52-53), ainsi que des résines acides fortes avec les nouveaux procédés dont ceux avec la thiourée (51) et au chlorure. Pour ce qui est de la cyanuration, on a fait l'essai en laboratoire des méthodes de résine en lixiviation (REL) et de résine en pulpe (REP).

La méthode dite du « charbon en lixiviation » (désignée sous le sigle CEL) est un autre procédé de traitement des minerais aurifères réfractaires et elle constitue un groupe à elle seule en raison de ses caractéristiques propres. On a utilisé cette méthode pour traiter des minerais aurifères charbonneux et les minerais aurifères dits « preg-robbing » (55-56). Les avantages de la méthode CEL par rapport à la méthode CEP sont qu'elle est utile pour les minerais charbonneux, qu'elle offre une dissolution rapide de l'or et un bon rapport charbon/minerai, ainsi que de faibles coûts d'immobilisation et de bilan d'or.

Par contre, la méthode du CEL entraîne certains inconvénients tels que : un encrassement de charbon et une attrition plus rapide, un bilan de charbon plus important, et un chargement d'or plus faible.

Au moins trois installations canadiennes (Lac Short et Mine Doyon, au Québec, et Equity Silver Mines, en Colombie-Britannique) utilisent le procédé de charbon en lixiviation pour la production d'or et d'argent.

1.7 CONSIDÉRATIONS ÉCONOMIQUES

Le procédé Merrill-Crowe (M-C), le procédé Merrill-Crowe avec décantation à contre-courant (DCC) et le procédé de charbon en pulpe sont les technologies à comparer quand vient le temps de sélectionner une méthode de traitement d'un minerai d'or. Outre les caractéristiques physiques du gisement, la teneur en or et la capacité de l'usine deviennent des critères décisionnels permettant d'établir le choix final de la technique.

La relation existant entre le coût en capital et la teneur en or pour chacune des trois méthodes mentionnées précédemment (capacité d'usine de 1 800 t/J (57) est que le procédé CEP présente un coût en capital inférieur aux deux procédés M-C, et ce, jusqu'à une teneur en or d'environ 25 g/t.

Le procédé CEP est désavantagé par rapport au procédé Merrill-Crowe en ce qui concerne les coûts d'exploitation lorsque la teneur du gisement augmente. Le CEP est plus dispendieux à des teneurs en or supérieures à 8 g/t. La principale raison est que les coûts d'exploitation du CEP sont directement proportionnels à la quantité de charbon utilisée et que celle-ci augmente avec la teneur du gisement. Ce n'est pas le cas pour le procédé Merrill-Crowe.

1.8 TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Il existe certaines options qui permettent de recycler ou de détruire le cyanure des solutions stériles. Le cyanure en solution est recyclé ou rejeté, selon qu'on utilise la méthode Merrill-Crowe ou CEP. La saignée permet d'éviter l'accumulation d'impuretés. Le cyanure doit être récupéré ou détruit lors du traitement des produits de saignée ou des effluents afin que soit respectée la réglementation en matière de pollution. Voici quelques-unes des techniques disponibles pour le traitement les effluents d'usine (58) :

destruction :
- dégradation biologique ou naturelle,
- ozonisation,
- oxydation électrolytique.

récupération :
- échange d'ions,
- acidification-exposition aux UV,
- acidification-volatilisation-recyclage (AVR).

Le procédé AVR supprime les dangers pour l'environnement en éliminant le cyanure des rejets tout en réduisant les coûts par le recyclage du cyanure. On a estimé (59) que si la concentration totale du cyanure déversé dans les effluents est supérieure à 350 ppm, il est alors économiquement avantageux de récupérer et de recycler le cyanure; si la concentration totale se situe entre 200 et 350 ppm, le recyclage peut éventuellement présenter un avantage.

En ce qui concerne l'utilisation des réactifs non classiques de lixiviation tels la thiourée, le thiosulfate, le chlorure ou le Bio-D, il faudra effectuer beaucoup de travaux afin de connaître exactement ce qu'il convient de faire au chapitre du traitement des produits de saignée ou des effluents. Par rapport à la technique actuelle qui fait appel au cyanure, tous les nouveaux lixiviants doivent être recyclés afin que les procédés associés soient économiques. Dans le cas de la thiourée et du thiosulfate, la plupart des réactifs seraient détruits dans le traitement des produits de saignée. Les ions chlorés et bromés devront être récupérés dans le traitement des produits de purge pour les procédés au chlorure et au Bio-D.

Partie II : Thiourée

1.9 INTRODUCTION

Des travaux ont été effectués en hydrométallurgie dans le but de récupérer des métaux précieux comme l'or et l'argent à partir de concentrés de cuivre ou de résidus de chalcopyrite après l'extraction de cuivre. Ces métaux peuvent être lixiviés au moyen de méthodes classiques, mais au prix d'une forte consommation de réactifs. Plusieurs produits chimiques on été expérimentés sur les résidus (28, 60, 61), mais la lixiviation par la thiourée semble la technique la plus prometteuse pour extraire l'or de façon rentable. Des chercheurs soviétiques (62) ont affirmé que la thiourée permet une récupération très efficace des métaux nobles contenus dans des concentrés de cuivre qui sont particulièrement réfractaires à la cyanuration.

Si on compare la thiourée avec la méthode classique du traitement de l'or (cyanuration), on trouve de nombreux avantages à l'utilisation de la thiourée pour traiter certains minerais d'or. Le premier avantage réside dans le fait que la thiourée est moins affectée que les cyanures par la présence d'inhibiteurs tels que le cuivre, le zinc, le plomb, l'antimoine et l'arsenic (62-64). Ces éléments augmentent la consommation de cyanure et perturbent ou même inhibent la dissolution de l'or. Ils influencent peu la thiourée et l'on assiste à une dissolution préférentielle où l'or est en majorité lixiviée (et une certaine quantité d'argent) (62).

Le second avantage vient d'une cinétique de réaction mettant en évidence l'activité d'une solution d'acidothiourée. Certains essais (62) rapportent une dissolution 12 fois plus rapide pour une solution de thiourée que pour la cyanuration. D'autres rapports (64, 65) notent une extraction d'au moins 90 % de l'or pour un temps de lixiviation allant de 0.5 heure à 8 heures. On sait l'importance industrielle du rapport lixiviation/temps d'agitation sur la rentabilité d'une usine.

Le troisième avantage qui pourrait facilement se classer au premier rang se rattache aux problèmes de santé et d'environnement relatifs aux cyanures. La thiourée n'entraîne pas autant de précautions à cause de sa toxicité. Son seuil de toxicité est très élevé pour les mammifères (66). Elle est non cancérigène pour l'homme (67, 68) et est utilisée pour le traitement médical de la thyroïde humaine. Les cyanures sont extrêmement toxiques. Parmi les dangers implicites de leur utilisation, mentionnons la formation d'un gaz mortel, soit le cyanure d'hydrogène, le contact avec des sels toxiques et les rejets de cyanure libre (HCN, CN-) dans les effluents.

L'utilisation d'une solution de thiourée est cependant assombrie par la consommation élevée d'acide et de thiourée qui accroît le coût d'extraction de l'or. Les facteurs responsables de cette forte consommation sont la dégradation par oxydation causée par les ions ferriques, la dégradation par la température (69) et la formation de complexes avec d'autres métaux. Cependant, il est possible d'atténuer cette demande élevée de lixiviant par différents moyens tels qu'une prélixiviaiton afin de déplacer les impuretés, l'injection de SO_2 qui freine la dégradation de la thiourée et la régénère. (La prélixiviation est un lavage du concentré à l'aide d'une solution acide).

1.10 LIXIVIATION PAR LA THIOURÉE

La lixiviation par la thiourée a été effectuée en présence d'acide chlorhydrique, sulfurique et nitrique. On a obtenu une dissolution de l'or atteignant 97 % dans une solution contenant 20 g/L HCl, 0.20 g/L H_2O_2 et 100 g/L de thiourée (70). Un grand nombre d'ouvrages ont été publiés sur la lixiviation en présence d'acide sulfurique. Plusieurs types de minerais ont été étudiés par Lodeishchikov (65). Il a trouvé qu'un prétraitement à l'acide s'imposait pour maximiser la récupération de l'or. Des récupérations de l'or de 92 à 98 % ont été relevées après une lixiviation de 8 heures dans une solution contenant 4 g/L de thiourée, 5 g/L H_2SO_4 et 3 g/L $Fe_2(SO_4)_3$. D'autres travaux (71, 72) ont aussi montré qu'une prélixiviation produit un taux plus élevé d'extraction des métaux précieux.

L'effet de différents oxydants sur la dissolution de l'or a été étudié (71–74) et différents mécanismes ont été examinés. L'ion ferrique produit la cinétique de dissolution initiale de l'or la plus élevée (66). On a fait état de réactions contrôlées par diffusion. L'oxydation par l'ozone gazeux a été utilisée (73, 74) et a produit une grande récupération. Cependant, la consommation de thiourée est importante. Le peroxyde d'hydrogène s'est révélé plus efficace que l'air (73) et comparable à l'oxygène dissous comme oxydant. L'oxone ($KHSO_5$) a également été essayé (75). On a trouvé que le temps de dissolution de l'or est comparable à celui produit par l'ion ferrique lorsque l'on maintient le rapport oxone/thiourée à 1:4. De plus, il ne se produit pas de décomposition de la thiourée ni de passivation de l'or dans ces conditions.

Un matériau prégrillé (pyrite et arsénopyrite) a été lixivié par la thiourée, produisant une extraction de l'or atteignant 99 % (76–79). La concentration de thiourée utilisée varie entre 2 et 4 % avec un temps de lixiviation d'à peine 30 minutes dans un cas (79). Des essais de lixiviation sur place ont été signalés en Australie en 1981 (80). Un mélange de thiourée, de thiosulfate et de ferrocyanure a été utilisé dans un essai de type en pulsion pour récupérer de l'or.

On a extrait jusqu'à 95 % de l'or contenu dans un concentré de pyrite (73). La solution contenait de la thiourée (1.5 %) et du H_2SO_4 (0.35 N). La thiourée a donné de meilleurs résultats que le cyanure avec un concentré de cuivre (67, 80). On a noté une faible dissolution du cuivre. La lixiviation d'un concentré de chalcopyrite par une solution de thiourée (2 %) et de l'ozone (36 mg/L) a permis d'extraire 95 % de l'or. Cependant, une importante décomposition de thiourée s'est produite, entraînant la précipitation de l'or (73). De plus, des travaux ont rapporté qu'une lixiviation d'une matière charbonneuse par la thiourée a permis d'extraire de 90 à 95 % de l'or (62, 81).

Une application industrielle de la lixiviation par la thiourée a été rapportée en Nouvelle-Galles du Sud (34). La lixiviation, d'une durée de 15 minutes, est effectuée sur un concentré d'antimoine puis l'or est récupéré au moyen de charbon activé. La consommation de thiourée est d'à peine 2 kg/t et la proportion totale d'or récupéré est d'environ 85 %. On (82) a traité, par lixiviation à la thiourée, un minerai aurifère oxydé (6.1 g/t Au, 5.2 g/t Ag) tout en contrôlant le pH, le potentiel rédox et la concentration de thiourée. On a trouvé qu'en augmentant la concentration de thiourée ou le potentiel rédox, l'extraction de l'or et de l'argent augmentait, tout comme la consommation de thiourée.

Un projet-pilote a été réalisé afin d'implanter la thiourée pour le traitement d'un concentré de pyrite aurifère localisé à Jamestown, en Californie (83). L'or, extrait à 95 %, occasionne des

consommations de thiourée de 2 à 4 kg/t et d'acide sulfurique de 11 kg/t. L'or lixivié est récupéré par une fine poudre d'aluminium.

Les Laboratoires de recherche de l'Anglo-American ont étudié l'intégration de la thiourée dans le traitement d'un gisement d'or-uranium (84). Malgré sa compatibilité de pH et les résultats obtenus (consommation de thiourée de 1 kg/t avec une extraction d'or de 94 %), il a été conclu que la thiourée ne pouvait devancer le cyanure dans ce cas. En effet, le cyanure a produit une extraction d'or de 98 % pour une consommation de NaCN de 0.4 kg/t. Il a été cependant mentionné que la thiourée s'avère prometteuse dans les opérations de lixiviation en tas où le maintien du pH à un niveau basique est difficile. La lixiviation souterraine pourrait s'avérer plus abordable avec la thiourée qu'avec le cyanure où le dégagement probable de HCN rend l'opération dangereuse.

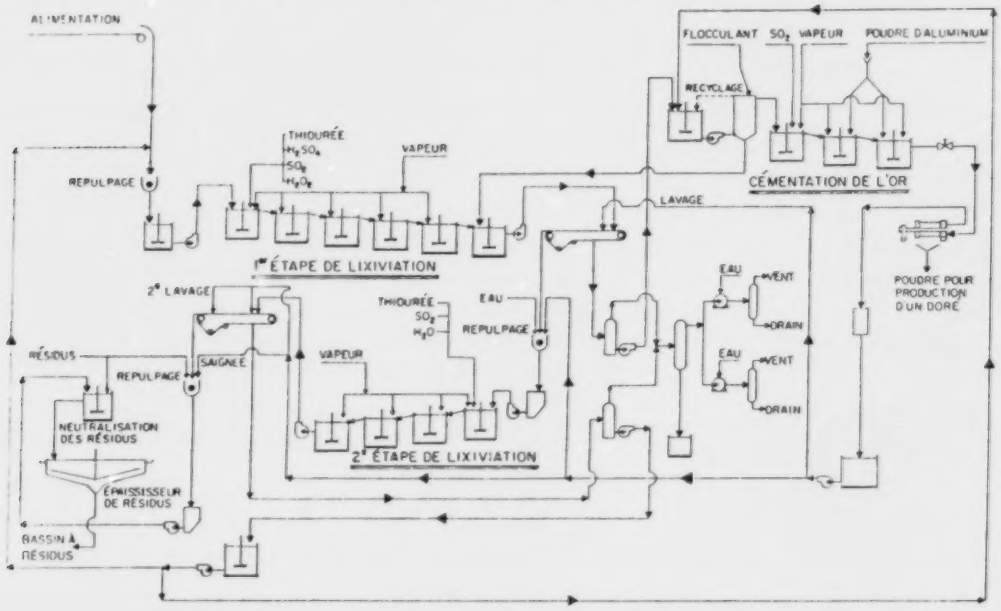


Figure 1.4 – Diagramme préliminaire du traitement du minerai de Sonora par la thiourée (83)

L'utilisation de SO_2 a donné de bons résultats pour réduire la consommation de thiourée (76, 82, 85, 86). Sa présence en solution permet de contrôler le potentiel rédox. C'est une façon d'empêcher l'oxydation excessive de la thiourée. Toutefois, certains travaux ont montré que l'addition de SO_2 ne procurait aucune économie de thiourée consommée (84) ou ne procurait qu'une diminution faible de consommation de thiourée (87). La diminution de thiourée obtenue a été considérée comme étant contrebalancée par le coût occasionné par l'addition de sulfite de sodium nécessaire à produire le SO_2. L'anhydride sulfureux agit comme un réductant hautement sélectif lorsqu'il est ajouté à une solution acidifiée de thiourée (86). En effet, il n'a aucun effet sur les autres oxydants tant et aussi longtemps que le disulfure de formamidine est présent. Le SO_2 régénère donc la thiourée au détriment du disulfure de formamidine. Il s'agit par conséquent d'ajouter une quantité suffisante de SO_2 pour maintenir un potentiel apte à une bonne lixiviation. On atténue la dégradation de la thiourée et on diminue ainsi sa consommation (76, 86).

1.11 RÉCUPÉRATION DE L'OR DE LA SOLUTION

a) Cémentation

L'utilisation de l'aluminium pour récupérer l'or et l'argent d'une solution de thiourée a été brevetée par Bodson au début des années 80 (88). L'aluminium, sous forme métallique, a été utilisé par Van Lierde *et al.* pour une solution acide de thiourée (76). La consommation d'aluminium a été de 150 mg/L de solution, et cela a permis d'extraire 97.2 % de l'or. Raudsepp *et al.* ont également utilisé l'aluminium dans une usine-pilote pour traiter la pyrite aurifère de Californie (34). Raudsepp (89) a poursuivi ces travaux et découvert que la cémentation devrait être précédée d'un traitement de la solution avec du SO_2. Ceci combiné avec l'utilisation d'une poudre atomisée procure un cément plus riche et une meilleure extraction de l'or (>99 %) tout en évitant la redissolution de l'or réduit. La procédure proposée est une cémentation à plusieurs étapes avec un contrôle du potentiel de la solution. Toutefois, l'ensemble des travaux réalisés jusqu'ici pour la cémentation à l'aluminium ont donné un produit pauvre en or (2 à ~10 % Au). La cémentation par l'aluminium reste donc à améliorer.

Laskorin (90) a été le premier à utiliser la poudre de plomb pour récupérer l'or de la solution de thiourée. Tataru a extrait tout l'or dans une solution de HCl-thiourée avec une fine poudre de plomb (95 % -43 μm) avec une consommation de 7.5 g/g Au (91, 92). Il a trouvé qu'il faut un minimum d'activité pour atteindre un haut niveau de récupération et que la cémentation de l'or est fonction de la surface de la poudre. Il a proposé l'équation suivante pour la réaction de cémentation :

$$2\ Au[CS(NH_2)_2]_2Cl + Pb \rightarrow Pb[CS(NH_2)_2]_4Cl_2 + 2\ Au \qquad (22)$$

En Chine, l'Institut pour l'industrie des métaux non ferreux utilise aussi le plomb pour récupérer l'or de la solution de thiourée acidifiée à l'acide sulfurique (79). Il rapporte que de meilleurs résultats ont été obtenus avec du plomb en pulpe que du fer en pulpe. L'extraction par le plomb et par le fer est la même (<99 %) mais le premier possède de nombreux avantages dont la cinétique de cémentation, la facilité de lavage et d'élution, la consommation moins grande de matériaux et le faible coût en capital.

Kakovskii (62) a suggéré d'utiliser la cémentation par le fer pour les solutions de thiourée à faible teneur en or (50 mg/L) seulement si les méthodes par sorption ne donnent pas de fortes teneurs en métal sur le charbon ou la résine. L'or et l'argent sont précipités après filtration de la pulpe. Une régénération supplémentaire de la thiourée après extraction des métaux précieux est proposée. La solution, dont les impuretés ont été enlevées, est alors recirculée à l'étape de la lixiviation.

Quelques travaux sur la récupération de l'or de la solution de thiourée acidifiée ont été faits à l'aide de poudre d'aluminium (93). La récupération rapportée est de 98.99 % d'or et d'argent et la quantité de poudre d'aluminium requise est de 6.4 kg/kg de métaux précieux.

Une méthode qui ne requiert pas de séparation liquide-solide a été examinée. Les essais avec de la laine d'acier ont prouvé que celle-ci était aussi efficace que le charbon et que presque tout l'or est

récupéré. Malheureusement, il y a un problème de dégagement d'hydrogène et de récupération de la laine d'acier de la pulpe. Les plaques d'acier se sont avérées aussi efficaces que le charbon activé, mais les consommations de fer et d'acide sont élevées. Des essais ont été faits avec du plomb en feuille et en grenaille. Le procédé à feuille de plomb est lent (seulement 40 % l'or ont été récupérés en six heures), mais le procédé à la grenaille de plomb est plus rapide. Environ 62 % de l'or été récupéré en quatre heures avec de la grenaille de plomb (94). Le produit final est cependant pauvre (faible teneur en or).

Un étude portant sur la cinétique de cémentation de l'or sur du zinc (95) a démontré que cette réduction du complexe Au(I)thiourée est régi par l'équation de Levich. En l'absence de zinc dissout et pour une température supérieure à 40 °C, le mécanisme en est un contrôlé par diffusion. En dessous de 40 °C, ce mécanisme est modifié. Cette étude est cependant de nature fondamentale et il est très peu probable que le zinc soit utilisé commercialement pour récupérer l'or d'une solution de thiourée.

b) Charbon activé

La première étude de récupération de l'or et de l'argent d'une solution de thiourée, par sorption sur du charbon activé, a été faite en 1968 (96). Dans cette étude, la masse d'or adsorbée en une heure, à partir d'une solution mère contenant 0.85 mg d'or/L et 20 mg de charbon, a atteint 1.5 à 1.7 kg/t. Les auteurs en sont arrivés à la conclusion que si la teneur en or de la solution augmente, la masse d'or adsorbée sur le charbon augmente considérablement.

Gabra a aussi étudié la récupération de l'or de la solution de thiourée avec du charbon activé (73). L'extraction maximale, d'une solution contenant 27 ppm d'or, en 60 minutes, a été de 90 % avec 20 g/L de charbon. Il a fait remarquer que le principal désavantage du procédé est la perte importante de thiourée dans la solution de lixiviation provoquée par l'adsorption sur le charbon activé (30 %). Schulze a mentionné que le lavage du charbon à l'eau chaude donne des solutions de thiourée pures et concentrées, mais que ce lavage doit être effectué en l'absence d'oxygène (86).

Moussoulos a aussi étudié l'adsorption des solutions de thiourée sur le charbon, mais n'a pas signalé de perte de thiourée (78). En fait 94.5 % de l'or et de l'argent ont été récupérés de la solution mère contenant respectivement 4.7 et 6.2 mg/L de métaux précieux. Ce sont des colonnes d'adsorption qui ont été utilisées.

Une application industrielle du charbon activé à la New England Antimony Mines, en Nouvelle-Galles du Sud, a été mentionnée précédemment (34). Le concentré or-antimoine est lixivié à la thiourée, puis filtré, et la solution mère est traitée au charbon activé pour en récupérer l'or. Le concentré d'or (6-8 kg/t) est vendu comme un matériau or-charbon. Le diagramme de la figure 1.5 donne les détails de l'opération. Malheureusement, aucune information additionnelle n'est fournie afin de décrire le circuit d'adsorption.

On a récupéré de l'or et de l'argent sur du charbon activé, mais on n'a pas déterminé la capacité d'adsorption maximale (97). La meilleure méthode pour enlever l'or était l'élution avec une solution cyanurée alcaline chaude. Aucune information additionnelle sur ces travaux n'est fournie.

Du charbon activé a été utilisé pour récupérer l'or de la solution de thiourée (94). Tout l'or a été extrait rapidement au moyen de charbon Calgon. Les chercheurs ont mentionné que la thiourée adsorbée sur le charbon pouvait être facilement récupérée par lavage à l'eau chaude. Un chargement en or de l'ordre de 112 kg/t a été atteint. Ils ont trouvé que l'élution du charbon est facilitée par l'addition d'acétone à une solution de thiourée.

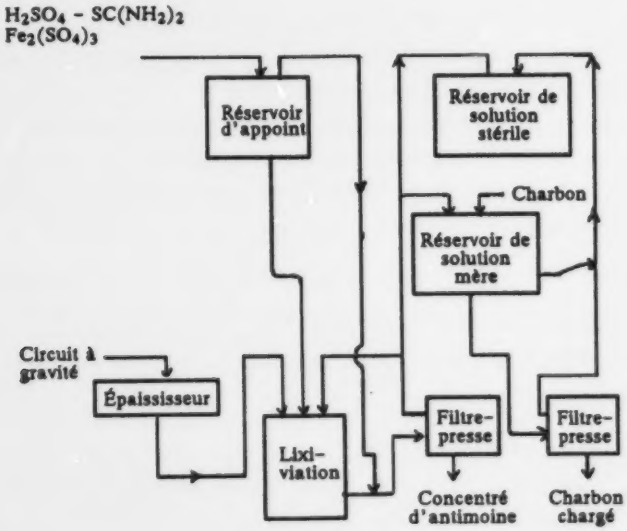


Figure 1.5 - Détails du circuit de lixiviation à la thiourée de la Nouvelle-Galles du Sud (34)

Huyhua and Gundiler ont étudié le chargement de l'or et de l'argent sur du charbon activé (98). Ils ont constaté que le Fe (II) et le Mn(II) n'affectent pas tellement le chargement en or et en argent. Le Cu(II) est chargé intensivement sur le charbon. Les résultats expérimentaux correspondent au modèle de Langmuir et la capacité de chargement en or et en argent varie de 5 à 200 kg/t. Pesic et Wey (99) ont évalué le comportement de l'argent lorsque chargé sur du charbon activé. La capacité de chargement en argent a été établie entre 137 à 150 kg/t. La cinétique de chargement de l'argent est inversement proportionnelle à la concentration de thiourée et au pH (pH 1.0 étant le maximum). Le chargement de l'argent est d'ordre un et correspond au modèle de Langmuir. L'augmentation de la température favorise le chargement (à faible concentration de thiourée) tandis que l'oxygène est néfaste.

Une excellente étude sur la récupération de l'or par du charbon activé a été menée par MINTEK (100). L'auteur a conclu que le chargement de l'or se faisait sans transformation c.-à-d. qu'il est adsorbé sous forme de $Au(SC(NH_2)_2)^+_2$. Il semble que le mécanisme de chargement soit similaire au système cyanuré. Il se produit par ion pairé et la cinétique de chargement initiale est très rapide. Un chargement de l'ordre de 250 kg Au/t a été obtenu après 150 jours de contact, ce qui signifie que la capacité de chargement est très élevée en l'absence d'ions compétiteurs. Cependant, un excès de thiourée et l'addition d'autres ions tels que le fer ont un effet désastreux sur le chargement, allant jusqu'à réduire de 90 % la capacité du charbon. Les systèmes d'élution prouvés les plus efficaces pour l'or sont le cyanure de sodium dans un mélange eau-éthanol et le sulfite de sodium aqueux.

Shulze (101) a suggéré l'élution du complexe $Au[SC(NH_2)_2]^+_2$ d'un charbon activé avec un mélange thiourée 10 g/L, butanol 57 % v/v dans H_2SO_4 pH 2 à température ambiante ou jusqu'à 40 °C. Une élution subséquente des impuretés résiduelles est suggérée, si nécessaire. Elle peut se pratiquer avec une solution de sulfite.

c) Résines

Dans les solutions de thiourée, Groenewald (72) a rapporté que les résines cationiques fortes sont aussi efficaces que le charbon de bois pour extraire le complexe or(I)thiourée. Il a signalé que l'or peut facilement être enlevé par des solutions cyanurées alcalines telles que les solutions or(I)cyanure. Gabra (73) a obtenu une meilleure extraction de l'or avec des résines cationiques qu'avec du charbon activé. Le thiosulfate de sodium alcalin ou un mélange HCl et Br_2 se sont révélés les solutions d'élution les plus prometteuses pour les résines utilisées. En fait, 90 % de l'or est élué avec une solution de thiosulfate (50 g/L, pH 9).

Les résines cationiques ont donné de meilleurs résultats que les résines anioniques ou les résines faiblement acides (80, 102). Les résines cationiques à macropores absorbent plus d'or que celles de type cationique ordinaire, la capacité maximale étant de 30 à 60 g/L. Le mécanisme d'échange est le suivant :

$$\overline{H^+} + Au[SC(NH_2)_2]_2^+ \rightleftharpoons H^+ + \overline{Au[SC(NH_2)_2]^+_2} \qquad (23)$$

Les résines cationiques fortement acides adsorbent ce complexe avec une telle force que la désorption est incomplète, même à de fortes concentrations acides (73, 102).

On a trouvé que les fibres échangeuses d'ions, dérivées de l'alcool de polyvinyle, peuvent adsorber jusqu'à 100 % de l'or d'une solution d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le rapport fibre/solution est de 1/100. La sorption prend de deux à quatre heures pour une capacité de sorption de la fibre de 15-23 mg Au/g de fibre (103). Les cendres résultant de l'incinération des fibres contenaient 27-48 % d'or. La récupération de l'or des solutions de thiourée (104) par des échangeurs d'ions inorganiques a fait l'objet d'études. Le phosphate de zirconium, le phosphate d'étain, le ferrocyanure de titane et de molybdène ont tous été étudiés. La capacité de sorption du composé de molybdène a tendance à diminuer progressivement tandis que celle du titanium augmente.

Les essais d'adsorption de l'or et de l'argent effectués avec des résines Strafion NMMR, PAZ-1 et PAZ-2 fabriquées en Israël ont donné de maigres résultats (97).

Des études sur les résines échangeuses d'ions fournies par Rohm et Haas, et Bio-Rad Laboratories ont été considérées (93). Les résines cationiques ont donné de meilleurs résultats, parvenant à extraire 93 % de l'or et 73 % de l'argent de la solution de thiourée. La capacité maximale d'adsorption était de 3.9 kg/t pour l'or et de 37.9 kg/t pour l'argent. La solution thiourée-acide chlorhydrique n'éluait pas l'or mais éluait 86 % de l'argent de la résine. L'or est élué avec une solution de NaCN-NaOH et la récupération est de 95 %. Les résultats montrent que la grosseur des grains de résine n'a pas d'effet sur le cycle d'élution mais que l'adsorption de l'or sur la résine diminue lorsque la teneur en thiourée augmente dans la solution mère. Un peu de thiourée est aussi adsorbée sur la résine

(13.4 %). Ces études ont suggéré le procédé d'électrolyse pour récupérer l'or des solutions utilisant le NaCN comme éluant. L'extraction électrolytique de l'argent et de l'or, faite sans membrane, a donné un taux de décomposition de la thiourée de 4 % pour une période de 30 minutes. La récupération de l'or dans la solution de thiourée était de 88 % et celle de l'argent de 73 %. Dans le cas des solutions cyanurées, elle était respectivement de 55 % et de 60 %.

L'adsorption de l'or sur des résines cationiques fortement acides (Dowex et Amberlite) a été étudiée (94). Des chargements en or de 11 kg/m^3 ont été atteints. Les résultats indiquent que les résines n'adsorbent pas la thiourée aussi bien que le charbon activé. L'or peut être élué avec une solution de thiourée fortement acide (100 g/L de thiourée et 50 g/L H_2SO_4).

d) Électroélution

L'électroélution d'une résine contenant 1 % d'or a été signalée pour la première fois en 1967 (104). À l'aide d'une cathode en plomb et pour une densité de courant de 15–20 A/m^2, l'extraction de l'or de la résine dans l'électrolyte, en 30 heures d'électrolyse, à 35 °C, a été de 94.1 % de l'électrolyte sur la cathode. On a trouvé que l'électroélution accélérait l'enlèvement de l'or sur la résine échangeuse d'ions (105).

L'électroélution d'une résine saturée résultant de la sorption lorsqu'en contact avec une solution de thiourée (utilisée pour la lixiviation de déchets recyclés sur une base commerciale) a fait l'objet d'essais en usine-pilote (106). La solution est recyclée de l'étape d'élution à celle de l'électrolyse jusqu'à ce que la teneur en or atteigne environ 20 mg/L. Le taux d'extraction est d'environ 98 % après six mois d'opération. Même avec des accumulations d'impuretés (Zn, Fe), l'extraction de l'or était aussi complète qu'auparavant.

Un modèle mathématique a été élaboré par Bek *et al.* (107–108) pour simuler le processus d'élution électrolytique. Des analyses théoriques rendent possible la détermination de la taille des équipements et l'extraction optimale des métaux si on tient compte des conditions du processus et des propriétés de la résine. Les résultats obtenus en usine-pilote indiquent une extraction des métaux précieux (Au et Ag) de 95–98 % et une efficacité de courant pouvant atteindre 30 % avec un dépôt d'or à la cathode avec une pureté de plus de 95 %. Le contenu d'or résiduel était d'environ 40 mg/L sur la résine et de 2–10 mg/L dans l'éluat. Le dépôt cathodique, sous forme de feuille, pouvait être facilement détaché de son support.

e) Extraction électrolytique

La réduction de l'or(I)thiourée se fait suivant la réaction :

$$Au[SC(NH_2]_2)_2^+ + e^- \rightarrow Au + 2SC(NH_2)_2 \qquad (24)$$

C'est une réaction contrôlée par diffusion avec un potentiel cathodique situé entre –0.15 V et –0.35 V. Au-dessus de cette zone de potentiel, il se produit une légère inhibition (72).

L'énergie d'activation de la déposition de l'or est de 71 à 84 kJ/mol (109) et le coefficient de diffusion de $Au[SC(NH_2)_2]^+_2$ à 50 °C est de 1.17 x 10^{-5} cm^2/s (72). Si le potentiel cathodique est

porté à une valeur située entre 0.5 et 0.6 V, il y a dégagement d'hydrogène et précipitation simultanée de l'or. Si la tension est maintenue en dessous de ces valeurs, l'or se dépose avec une efficacité de courant de 100 %.

Groenewald a mentionné que la thiourée elle-même ne contribue pas à la réaction cathodique de l'or, mais le produit de son oxydation, le disulfure de formamidine peut être réduit à la surface de la cathode (109). Il a aussi mentionné que l'absence d'or(I)thiourée dans la solution cause une passivation rapide de la surface de l'or par réduction du disulfure de formamidine.

Dans les cellules d'électrolyse, il faut utiliser des diaphragmes ioniques pour séparer les compartiments anodique et cathodique. Le diaphragme est utilisé pour éviter la décomposition anodique de la thiourée et la contamination du dépôt d'or par le soufre qui en résulte, ainsi que pour empêcher la dissolution de l'or par les produits formés à l'anode (109). En fait, la thiourée est oxydée en disulfure de formamidine et en d'autres produits sulfurés à des potentiels anodiques supérieurs à 0.4 V.

La productivité du processus, à une étape spécifique de l'extraction du métal, est fonction du débit de la solution, de la température et de la surface de réaction. C'est une relation de proportionnalité, c.-à-d. que la productivité augmente lorsque la densité du courant, le taux de circulation et la température de la solution augmentent, surtout dans le cas de cathodes en graphite poreux. Les taux d'électrodéposition de l'or et de l'argent dans une solution de thiourée ne sont pas les mêmes. Les coefficients de diffusion des complexes or-thiourée sont de 1.5 à 2 fois plus élevés que ceux de l'argent-thiourée (110). Le coefficient de transfert de masse K peut être calculé à l'aide de l'équation suivante (106) :

$$K = \frac{2.3\ V \log C_i/C_f}{S}$$

dans laquelle C_i = concentration initiale de l'or
C_f = concentration finale de l'or
S = surface de la cathode
V = volume de la solution

La réduction du complexe or-thiourée par électrodéposition a été étudiée par les chercheurs soviétiques dans les années 1970 (110, 111). Les processus anodique et cathodique ont été étudiés pour des solutions de thiourée contenant de 1 à 3 grammes d'or par litre, H_2SO_4 0.5 M et 6 % de thiourée. Une faible densité de courant a donné une meilleure efficacité de celui-ci. Quant au mécanisme de dépôt à la cathode, il dépend de la diffusion et de l'adsorption des produits à la surface cathodique (108, 111).

L'oxydation anodique de la thiourée a été prouvée (108, 109, 112-114). L'utilisation d'anodes de plomb réduit la décomposition de la thiourée et son oxydation est minimisée en l'isolant du compartiment anodique à l'aide d'une membrane cathodique (109). La déposition cathodique a été étudiée (71, 115). Un mécanisme de diffusion comportant la redissolution de l'or par les produits d'oxydation de la thiourée a été rapporté. Bek a montré que la déposition cathodique de l'or à partir

de solutions de thiourée acidifiée peut être utilisée efficacement (116–118). Leurs travaux sont à l'étape de l'usine-pilote. La déposition optimale de l'or est obtenue à des taux élevés de circulation du catholyte. Dans la solution mère de thiourée qui contient de l'or et de l'argent (respectivement 8×10^{-3} M), il y a déposition simultanée et, dans les mêmes proportions, lorsque la densité de courant est supérieure à 2 mA/cm^2, il y a déposition préférentielle de l'or à des valeurs de courant inférieures.

Des essais de récupération de l'or par électrolyse de solutions de thiourée provenant de déchets commerciaux recyclés ont aussi été faits en usine-pilote. Une extraction de l'or de 98 % a été rapportée pour des solutions contenant 625–875 mg/L Au. La détérioration du dépôt d'or a été signalée.

La redissolution du dépôt dans la solution de cyanure, suivie d'une redéposition dans une solution de cyanure, est nécessaire afin d'obtenir un produit à 96 % d'or. On a trouvé que l'électrolyse diminuait la consommation de réactifs, spécialement celle de thiourée.

Zamyatin (119) a développé un procédé d'électro-extraction des métaux précieux en deux étapes. Les cellules d'électrolyse, disposées en cascade, ont permis d'extraire de 98 à 99 % de l'argent et au moins 90 % de l'or au cours d'essais en usine-pilote. La première cellule utilise des cathodes en titane et récupère la plus grande partie du contenu en métaux précieux. La deuxième cellule utilise des cathodes en graphite poreux pour aider à atteindre un degré élevé d'électrolyse et la teneur en or est abaissée à 0.03 mg/L.

L'analyse des sédiments à la cathode a montré qu'ils contenaient 75 % de métaux précieux, le reste étant surtout du plomb, de l'étain, du cuivre, du nickel et du zinc. La solution de thiourée était régénérée au cours du processus. On a constaté que, même si la solution passait 5 fois par le cycle d'extraction par lixiviation, le taux d'extraction des métaux précieux ne diminuait pas.

L'électrolyse directe de l'or d'une solution de thiourée synthétique et d'une solution de lixiviation d'un concentré de chalcopyrite a été étudiée par Dupuis et Ghali (24). La cellule d'électrolyse, munie d'une membrane, a permis d'évaluer certains paramètres tels que le type de cathode, son épaisseur, le débit d'électrolyte, l'intensité du courant, la concentration d'or et la concentration de thiourée. Une récupération de l'or de 94 % a été enregistrée pour une efficacité de courant inférieure à 10 %. Le complexe fer(II)thiourée et le disulfure de formamidine sont réduits avant le complexe or(I)thiourée. La présence de sulfite de sodium, générateur de SO_2, est bénéfique à l'électrolyse tandis que l'augmentation de la concentration de thiourée provoque une diminution de l'efficacité de l'électrolyse.

f) Extraction par solvant

L'extraction par solvant n'est pas commercialement utilisée pour récupérer l'or des solutions de cyanure. Cette technique est actuellement à l'étude et son développement pourrait conduire à une meilleure extraction des métaux précieux et devenir un autre procédé commercial de récupération de l'or et de l'argent (120, 121). La thiourée intervient dans ce système en tant que solution d'élution.

Les principaux obstacles à la commercialisation de cette technologie sont la difficulté d'obtenir la capacité requise de solvant extracteur, les pertes en solvant et la diffuculté de récupérer l'or après

l'extraction (72). L'utilisation de solutions acides de thiourée pour réextraire l'or des solvants aminés a fait l'objet de la plupart des recherches entreprises au cours des années 60 et même des années 70.

À cette époque, on avait trouvé que la solution d'élution la plus efficace pour l'or(I) est justement la solution de thiourée. Selon Groenewald, l'extraction du complexe or(I)cyanure par des amines peut s'écrire :

$$\text{Amine-X}_{(o)} + \text{Au(CN)}_2(a) \rightleftharpoons \text{Amine-Au(CN)}_2(o) + X^-(a) \qquad (25)$$

Dans cette équation, le rôle de la thiourée dans le processus doit être considéré en fonction de l'extraction du complexe d'or par les groupes amines :

$$\text{Amine-Au(CN)}_2(o) + 2\text{SC(NH}_2)_2(a) + 2\ \text{H}_2\text{SO}_4(a) \rightleftharpoons$$
$$\text{Amine-HSO}_4(o) + \text{Au[SC(NH}_2)_2]_2\cdot\text{HSO}_4(a) + 2\ \text{HCN}(a) \qquad (26)$$

La formation de cyanure d'hydrogène exige des précautions appropriées et l'utilisation de systèmes fermés.

L'extraction par solvant du complexe or(I)thiourée a été essayée avec plusieurs extracteurs. Le TBP (tributyl phosphate) a été mentionné comme étant l'un des meilleurs (94, 121-124). Sa performance a été évaluée dans un milieu chlorhydrique (122) et appliquée à une solution industrielle contenant de l'or de l'argent, du cuivre, du fer, du zinc et du nickel. Des extractions de 67 % à 99 % ont été obtenues lorsque le pH augmente de 1 à 8 et lorsque le temps de séjour s'allonge. La mousse de polyuréthane chargée de TBP a été évaluée pour récupérer l'or des solutions de thiourée (acide sulfurique) (123). Le taux de sorption était équivalent à celui du charbon activé, mais la charge était bien moins grande (environ 50 fois). Des essais ont été effectués par le U.S. Bureau of Mines (93) sur le TBP en ajoutant un peu d'acide phosphorique di-2-éthylhexyl (D2EHPA). Les résultats montrent que 68 % de l'or a été extrait au cours de la première étape et que 100 % a été extrait de l'organique en l'éluant avec une solution de HCl 1.00 M.

Chernyak *et al.* ont trouvé que, parmi les organiques essayés, les meilleurs sont l'acide dibutyl dithiophosphorique, les éthers neutres et acides, l'acide méthyl phosphonique, et le tributyl phosphate (122). Les extractions de l'or sont de 90 à 98 % avec un rapport a:o de 5:1. La performance du D2EHPA a aussi été étudiée par Balakireva *et al.* (124). D'après ces résultats, l'or peut être extrait de façon sélective des solutions impures et élué à l'acide chlorhydrique.

Shibata *et al.* (125) ont également évalué l'extraction par solvant de l'or d'un système de thiourée. Les extractants commerciaux étudiés sont le TAO, l'Amberlite LA-1, le TBP, le MIBK, le BEHAA et le Cyanex 471X. Parmi les extractants neutres, seulement le TBP a été jugé efficace. Pour les extractants basiques, l'efficacité est, par ordre décroissant : amines ternaires, amines secondaires, amines primaires. De tous les organiques essayés le TAO (Tri-n-octyl amine) est le meilleur. La récupération de l'or par le TAO est fortement dépendante de la concentration d'ions sulfates, mais est indépendante de celle de la thiourée. L'or chargé par l'organique peut être facilement élué avec de l'eau. La thiourée est cependant chargée dans l'organique et n'est pas éluée par l'eau.

g) Précipitation

L'augmentation du pH jusqu'à 6.5 a été suggérée pour précipiter l'or et l'argent d'une solution de thiourée (126). La méthode nécessite une quantité importante d'acide si on prévoit recycler la solution. Le précipité obtenu ne semble pas avoir une très grande teneur en or et en argent. Les résultats ne rendent guère cette méthode attirante. L'utilisation de la thiourée pour précipiter les métaux d'une solution a été évaluée (127). L'augmentation du pH de la solution à 9.5-10.0 provoque à elle seule la précipitation du cuivre, du zinc, du plomb, du mercure et du cadmium et ce, sans même que la thiourée ait été ajoutée. Ces métaux sont précipités sous forme de sulfures. En présence de thiourée, de cuivre et d'ions chlorés, la précipitation de $[Cu(Tu)_3]Cl$ se produit et procure un excellent support de nucléation pour la précipitation de sulfures métalliques. Le seul métal qui est resté en solution, sans être affecté par cette précipitation, est l'arsenic.

Cette revue bibliographique a présenté les résultats des différents travaux sur la thiourée sans toutefois donner une critique sur ces derniers. Les différents problèmes et lacunes présents dans le traitement par la thiourée sont discutés brièvement au début de chacun des chapitres portant sur une partie expérimentale. Cela facilitera la tâche du lecteur.

RÉFÉRENCES

1. Habashi, F. « Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution »; Bureau of Mines and Geology, Bull. No. 59, Butte, Montana; 1967.

2. Hilton, D.F. et Haddad, P.R. « D of metal cyano complexes by reverseed-phase ion-interaction high-performance liquid chromatography and its application to the analysis of precious metals in gold processing solutions »; J. Chromato, 361:141-150; 1986.

3. Hedley, N. et Tabachnik, H. « Chemistry of Cyanidation »; American Cyanamid Co.; 1968.

4. Brown, A.J. « Economics of recovering gold from refractory sulphidic concentrate »; Proc. 1st Int. Sym. Prec. Met. Rec., 10-14 juin 1984; Reno, Nev.; 1984.

5. Berezowsky, R.M.G.S. et Weir, D.R. « Pressure oxidation for treating refractory uranium and gold ores »; Proc. 22nd Ann. CIM Conf. Met., août 1983.; Edmonton (Alberta); 1983.

6. Weir D.R. et Berezowsky R.M.G.S. « Gold extractions from refractory concentrates »; Proc. 14th CIM Ann. Hydromet. Mtg., oct. 14-17 1984; Timmins (Ontario); 1984.

7. Vorster, H. « New gold mine in California »; S.Afr. Mining, Coal, Gold and Base Metals 3 : 21-22; 1986.

8. Marchand, P.B. « Commercial application of biotechnology to enhance gold extraction from complex sulphides »; Proc. 18th Ann. Can. Min. Proc. Conf., 21-23 janv. 1986; Ottawa; 1986.

9. Attia, Y.A.; Lilchfield, J.H. et Yaaler, L.E. « Biotechnology in the processing of gold ores and concentrates »; Proc. 1st Int. Sym. Prec. Metg. Rec., 10-14 juin 1984.; Reno, Nev.; 1984.

10. Bruynesteyn, A. « Bioleaching of refractory gold/silver ores and concentrates »; Proc. 14th CIM Ann. Hydromet. Mtg., 14-17 oct. 1984; Timmins (Ontario); 1984.

11. Vreugde, M.J.A. « The arseno process for treating refractory gold ores »; Proc. Can. Min. Proc. Ann. Mtg., 2 déc. 1983; Vancouver (C.-B.); 1983.

12. Van Weert, G., Fair, K.J. et Schneider, J.C. « Prochem's Nitrox Process: An atmospheric air alternative to roasting gold bearing arseno pyrite concentrates »; Proc. 88th Ann. Gen. Meet. CIM, 11-15 mai 1986; Montréal ; 1986.

13. Van Weert, G., Fair, K.J. et Schneider, J.C. « Prochem's Nitrox Process »; CIM Bull. 79:84-85; 1986.

14. Lakshmanan, V.I. et Childs, A.M. « Treatment of refractory gold ores »; Proc. 14th CIM Ann. Hydromet. Mtg., 14-17 oct. 1984; Timmins (Ontario); 1984.

15. Royston, D., Spencer, P.A. et Winborne, D.A. « Alkaline oxidation of pyrite in gold recovery »; A.I.M.E. Symp.; nov. 1984.

16. Dienstbach, U. « Sodium hydroxide pressure leaching of complex arsenical cobalt-silver complex »; Proc. 14th Ann. CIM Hydromet. Mtg., 14-17 oct. 1984; Timmins (Ontario); 1984.

17. Demopoulos, G.P. et Papangelakis, V.G. « Acid presure oxidation of refractory gold mineral carriers »; Proc. Int. Symp. Gold Metall, 23-26 août 1987; Winnipeg; 341-358; 1987.

18. Beattie, M.J.V., Bacon, Y., Donaldson L.; Associates Ltd., communication personnelle, janv. 1987.

19. Fair, K.J.; Prochem Ltd., communication personnelle, janv. 1987.

20. Mason, P.G. et O'Kane, P.T. « Refractory gold-process options »; Proc. 24th Ann. Cont. Metall., 18-21 août 1985; Vancouver (C.-B.); 1985.

21. Giant Bay Resources Ltd., 1986 Annual Report.

22. Deschênes, G. « Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation »; CIM Bull. 79:895:76-83; 1986.

23. Deschênes, G. et Ghali, E. « Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea »; Hydromet. 20: 179-202; 1988.

24. Dupuis, C. et Ghali, E. « Gold recovery from thiourea solutions by direct electrowinning »; Proc. 2nd Int. Symp. Prec. Met. « Gold 89 »; 27 fév.-2 mars 1989; Las Vegas; 1989.

25. Deschênes, G. « Développements et applications de la thiourée dans le traitement des gisements d'or »; Actes du Séminaire du CANMET, 22-24 nov. 1988; Timmins; 1988.

26. Zipperian, D., Raghavan S.V. et Wilson, J.P. « Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore »; Hydromet. 19:361-375; 1988.

27. Black-Bolten, A. et Torma, A.E. « Thiosulfate leaching of gold from sulfide wastes »; Metall. 40:687-689; 1986.

28. Berezowsky, R.M.G.S. et Sefton, Y.B. « Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulfate leaching »; Proc. 108th AIME Ann. Mtg., 18-22 fév. 1979; N.O., Louisiane; 1979.

29. Muir, C.W.A., Stedt, R.D. et Priddle, C.J. « Extraction of gold from antimony rich slag by chloride hydrometallurgy »; Proc. 3rd Int. Symp. Hydromet.; 112th AIME Ann. Meet.; 6-10 mars 1983; Atlanta; 1983.

30. Wilson, A.T. « An economical method for the recovery of gold from the sulphur containing residue of a hydrometallurgical process »; Proc. TMS-AIME Fall Extr. Mtg., 10-13 nov. 1985; San Diego, Cal.; 1985.

31. Anon. Bahamian refining service phamplet, avril 1986.

32. Anon. Northern Miner, 71:25; 1985.

33. Carlisle, T. « Organic leacher for precious metals shows promise »; The Globe and Mail, 5 nov. 1986.

34. Hisshion, R.J. et Waller, C.G. « Recovering gold with thiourea »; Mining Mag., 237-242; sept. 1984.

35. Allgood, B., Sonora Gold Corp. California; discussion personnelle, déc. 1986.

36. Wen. C.D. « Studies and prospects of gold extraction from carbon-bearing clayey gold ore by the thiourea process »; Proc. XIV Int. Min. Proc. Congr., 17-23 oct. 1982; Toronto; 1982.

37. Odaka, K., Takeo, T. *et al.* « Method of recovering gold and silver from aqueous solutions containing thiourea and gold, silver »; Jap. Pat. 60-10338; 1985.

38. Anon. « Precipitation and Smelting »; Gold Metallurgy in South Africa, R.J. Adamson, dir., Chamber of Mines of South Africa, Johannesburg, 120-130, 1972.

39. Nicol, M.J. *et al.* « A modern study of the kinetics and mechanism of the C of gold »; J.S. Afr. Inst. Min. Metall. 191-198; fév. 1979.

40. Barin, I., Harth, H. et Yaman, A. « Electrochemical investigations of the kinetics of gold C by zinc from cyanide solutions »; Erzmetall. 33:7:399-403;1980.

41. Finkelstein, N.P. « The Chemistry of the extraction of gold from its ores »; Gold Metallurgy in South Africa, R.I. Adamson, dir., Chamber of Mines of South Africa, Johannesburg, 284-351; 1972.

42. Zadra, J.B. « A process for the recovery of gold from activated carbon by leaching and electrolysis »; U.S.Bur.Mines, R.I. 4672, 1950.

43. Hall, K.B. « Homestake use carbon-in-pulp to recover gold from slimes »; World Min 27:12:44-449;1974.

44. Potter, G.M. et Salisburry, H.P. « Innovations in gold metallurgy »; Min. Congr. 56-57; juillet 1974.

45. Davidson, R.J. et Veronese, V. « Further studies of gold from activated carbon using deionized water »; J.S.Afr. Inst. Min. Metalll 254-261; juillet 1977.

46. Griffin, A.F. et Costello, M.C. « Carbon desorption process development at Micron Research, Western Australia »; Carbon-in-Pulp Tech. Extr. Gold, Austr. Int. Min. Met., Parkville, Austr.; 147-164; 1982.

47. Smith, I., Hinchliffe, W. *et al.* « Fouling Studies on CIP carbon and prospects for gold recovery using ion exchange resins »; R.P. 35; West Austr., Perth, Austr.; 1984.

48. McArthur, D., Schmidt, C.G. et Tumilty, J.A. « Optimizing carbon properties for use in CIP »; Proc. Int. Sym. Gold Metall., 23-26 août 1987; Winnipeg; 25-34; 1987.

49. Paul, R.L., Filmer, A.O. et Nicol, M.J. « The recovery of gold from concentrated aurocyanide solutions, Hydro. »; Research, Devel., Plant Prac., E. Osseo-Asare and J.D., Miller, dir., Met. Soc. AIME, N.Y.; 689-704, 1982.

50. Mooiman, M.B. et Miller, J.D. « The chemistry of gold solvant extraction from cyanide solution using modified amines »; Hydromet 16:245-261; 1986.

51. Deschênes, G., Prud'homme, P.J. et Wong, E.W. « Recovery of gold from thiourea solutions: Investigation of C with metal powder, activated carbon, ion exchanger and solvent extraction - Progress report »; Div. Report MSL 86-26 (TR), CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, janv. 1986.

52. Fleming, C.A. et Cromberge, G. « Small scale pilot-plant tests on the resin-in-pulp extraction of gold from cyanide media »; J.S. Afr. Inst. Min. Metall. 84:11: 369-378; 1984.

53. Fleming, C.A. et Cromberge, G. « A novel application of resin in pulp in the metallurgical industry »; Proc. Int. Conf. Min. Sc. Tech., 16-30 mars 1984; Sandton, Afrique du Sud; 1984.

54. Slater, M.J., Lucas, B.H. et Ritcey, G.M. « Use of continuous ion exchange for removal of environmental contaminants from waste streams »; CIM Bull., août 1978.

55. Newrick, G.M., Woodhouse, G. et Dods, D.M.G. « Carbon-in-pulp versus carbon-in-leach »; World Mining 48-51; juin 1983.

56. Menne, D.M. et Bateman, E.L. « Carbon-in-leach »; Proc. 1st Int. Sym. Precious Met. Recovery, 10-14 juin 1984; Reno, Nev.; 1984.

57. Nendick, R.M. « An economic comparison of the carbon-in-pulp and Merrill-Crowe processes for precious metal recovery »; Proc. Econ. Int. 3:4:38-42; 1983.

58. Ritcey, G.M. « Treatment of gold mill tailings »; Proc. Seminar on Mineral Proceessing of Gold, 1-3 mai 1985; Université McGill, Montréal; 1985.

59. McNamara, V.M. « CANMET acidification/volatilization/reneutralization process for cyanide recovery and environmental pollution control »; Division Report MRP/MSL 85-44 (IR), CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, mars 1985.

60. Biangardi, K.A. « The treatment of sulphide copper ores by the LM process »; Company phamplet, RFA; 1975.

61. Everett, P. Inédit; juin 1984.

62. Kakovskii, IA., Khmel'nitskaya, O.D. Panchenko, A.F., *et al.* « Thiocarbamide-solvent for gold and silver »; Fiz. khim. Osn. Pererab. Miner. Syr'ya 148-155; 1982.

63. Chen, C.K., Lung, T.N. et Wan. C.C. « A study of the leaching of gold and silver by acidothiourea »; Hydromet., 5:2O7-212;1980.

64. Panchenko, A.F. *et al.* « Dissolution kinetics of gold, silver, and their alloys in aqueous-thiourea »; traduit de Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Met. 6: 32-37; 1975.

65. Lodeishchikov, Y., Panchenko. A. et Bryantseva, H. « Use of thiourea as a solvant for ore gold »; Nauch. Tr. Irku. Tsr. Gos. Nauch.-Issled. Inst. Redk. Tsvet. Metal. 19, 72-84; 1968.

66. Gabra, G. « Leaching of gold from pyrite and chalcopyrite concentrate using acidified thiourea »; Proc. 23rd Ann. Conf. Mett. CIMM, août 1984; Québec; 1984.

67. National Institute for Occupational Safety and Health. Publication No. 79-100, 1978. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1285, 1979.

68. Shubik, D. « Potential cancerogenicity of food additives and contaminants »; Cancer Research 35: 3475-80, nov. 1975.

69. Mineev, G. *et al.* « Technological investigation of the filtration leaching of gold by acidic thiourea solutions »; Zh. Prikl. Khim. 50:10:2189-92; 1977.

70. Tartaru, S. « Dissolution of gold in thiourea solution »; Revue Roumaine Chimie 13:7:891-897; 1968.

71. Block-Bolten, A. *et al.* « New possibilities in the extraction of gold and silver from zinc and lead sulfide flottation wastes »; Proc. TMS - AIME Fall East Mtg., 10-13 nov. 1985; San Diego; 1985.

72. Groenewald, T. « Potential application of thiourea in the processing of gold »; J.S. Afr. Inst. Min. Metall. 217-224; 1977.

73. Gabra, G. « Étude de la cinétique de dissolution de l'or du concentré de pyrite par une dissolution acide de thiourée »; rapport du Centre de Recherches Minérales; Québec, juillet 1983.

74. Chetyan, G.S. « Possibility of extracting gold using an acid solution of thiourea in the presence of ozone »; Arm. Khim. Sh. 29,3:225-229; 1976.

75. Huyhua, I.C. et Gundiler, I.H. « Kinetics of leaching gold and silver in acidic thiourea solutions »; Proc. Hydrometall. Reactor Design and Kinetics, 2-6 mars 1986. N.O., Louisiane; 1986.

76. Van Lierde, A., Ollivier, P. et Lesoille, M. « Développement du nouveau procédé de traitement pour le minerai de Salsigne »; Ind. Min., Les Tech. 10:399-410; 1982.

77. Bodson, F.J.J. « Traitement de matières sulfureuses en vue de récupérer les métaux y contenus »; Brevet français 2476137; 1981.

78. Moussoulos, L., Potamianos, N. et Kontopoulos, A. « Recovery of gold and Silver from arseniferrous pyrite cinders by acidic thiourea leaching »; Proc. of TMS-AIME Int. Symp., 27-29 fév. 1984; L.A., Cal.; 1984.

79. Wen, C.D. « Studies and prospects of gold extraction from carbon bearing clayey gold ore by the thiourea process »; Proc. XIV Int. Min. Process. Cong. Can., 17-23 oct. 1982; Toronto, Canada; 11-8.1-8.11; 1982.

80. Hiskey, J.B. « Thiourea leaching of gold and silver technology update and additional applications »; Proc. Min. and Metall. Process. 1:3:173-179; 1984.

81. Pyper, R.A. et Hendrix, J.L. « Extraction of gold from a carlin-type ore using thiourea »; Gold and Silver-Leaching, Recovery and Extraction; W.J. Schlitt, W.C. Larson et J.B. Hiskey, dir.; SME-AIME, New York, 1981.

82. Bilston, D.W., LaBrooy, S.R. et Woodcock, J.T. « Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled conditions »; Proc. Extr. Metall. Symp., 12-14 nov. 1984; Melbourne, Aust.;1984.

83. Raudsepp. R. et Allgood, R.W. « Thiourea leaching of gold in a continuous pilot plant »; Proc. Int. Symp. Gold Metall., 23-26 août 1987, Winnipeg; 87-96; 1987.

84. Nomvalo, Z.T. « Thiourea leaching of Witwaters Ore »; Proc. Int. Conf. Gold. Gold 100; Vol. 2: Extr. Metall. Gold, S. Afr. Inst. Min. Metall., sept. 1986; Johannesburg; 565-577; 1986.

85. Yen, W.T. et Wyslouzil, D.M. « Gold extraction from refractory ore by pressure oxidation and thiourea leach »; Proc. Can Min. Process. Conf., janv. 1985; Ottawa, Canada; 1985.

86. Schulze, R.G. « New aspects in thiourea leaching of precious metals »; J. Met. 62-65; 1984.

87. Bilston, D.W, Millett, R.N. et Woodcook, J.T. « The effect of manganese dioxide and sodium sulphite on thiourea leaching of a gold ore »; Proc. Research Dev. Extrac. Metall. Aust. Inst. Min. Metall, 19-28 mai 1987.

88. Bodson, F.J.J. « Procédé de récupération de l'argent et éventuellement de l'or contenus dans une matière de départ solide »; Brevet canadien 1,090,141; nov. 1980.

89. Raudsepp, R. « C of gold onto atomized aluminium from acid thiourea solutions »; Proc. Int. Symp. Crystall. Precip., 5-7 oct. 1987, Saskatoon, 297-306; 1987.

90. Laskorin, B.N. *et al.* « The liquid extraction of complex compounds of gold and silver from alkaline solutions »; Dok. Ak. Nauk SSSR 39:1170-1172; 1961.

91. Tataru, S. « Précipitation par cémentation de l'or en solutions acides »; Rev. Roum. Chim. 1043-1049; 1968.

92. Tataru, S. « Ion exchange process for gold recovery »; Rev. Roum. Chim. 19:4:717-725; 1974.

93. Simpson, W.W., Petterson, L., et Sandberg, R.G. « Gold and silver recovery from thiourea leach solutions »; Proc. Pac. Northwest Met. Min. Conf.; avril 1984; Portland, Oregon; 1984.

94. Yen, W.T., et Wyslouzil , D.M. « Gold recovery from the thiourea leach solution »; Randol Conf.; 14-15 oct. 1985, Santa Fe; 1985.

95. Won, C.W., Cho, T.R. et Won, D.W. « A kinetic study of gold C on zinc in thiourea solution »; Tachan Kunsok Hakhoechi 24: 919-25; 1986.

96. Lodeishchikov, V.V., et Panchenko, A.F. « Using activated carbon for the sorption of gold from acid solutions of thiourea »; Tsvet. Met. 41:4:25-27; 1968.

97. Charley, W.R. « Hydrometallurgical extraction of precious metals using thiourea »; Proc. Practical. Hydromet.'83, 22-24 août 1983; Lakewood, Col.; 75-80; 1983.

98. Huyhua, J.C. et Gundiler, I.H. « Recovery of gold and silver from acidic thiourea solutions »; Proc. Symp. Prec. Rare Met. Tech.; 6-8 avril 1988; Albuquerque, N.M.; 209-224;1988.

99. Pesic, B. et Wey, J.E. « Carbon adsorption of silver from acidified thiourea solutions »; préimpression SME Ann. Meet.; N.O., Louisiane; 2-6 mars 1986.

100. Fleming, C.A. « The recovery of gold from thiourea leach liquors with activated carbon »; Proc. Symp. Gold Metall., 23-26 août 1987; Winnipeg, 259-277; 1987.

101. Schulze, R. « Gold recovery in a thiourea CIP process »; Proc. Randol Forum 88, 23-24 janv. 1988; Scottsdale, Arizona; 1988.

102. Becker, E., Knothe, M., et Lobel, J. « Gold recovery from non-metall ic secondary raw materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers »; Hydromet. 11:265-275; 1983.

103. Druzhina, G.Y., et Chernyak, A.S. « Extraction of gold from thiourea solutions with ion-exchange and electron-transfer exchange fibers »; Tsvetn. Met. 8:86-87; 1975.

104. Zdorova, E.P. « Desorption of gold during electroelution »; Tr. Tsvet. Nauch. Iss. Gor. Inst. 70:58-61; 1967.

105. Fridman, I.D. *et al.* « Regeneration of an AP-2 anion exchanger in the ion exchange extraction of gold »; Soviet. J. Non-Ferrous. Met. 12:12:70-74; 1971.

106. Maslii, A.I., et Bek, R.Y. *et al.* « Pilot tests and implementation of electrolytic gold extraction from commercial regenerated products »; Tsvet. Met. 14:8:79-81; 1973.

107. Bek, R.Y. *et al.* « Possibility of using the electrolytic elution process for ion-exchange extraction of gold and silver »; Tsvet. Met. 82-83; 1972.

108. Bek, R.Y., Maslii, A.I., et Lavrova, T.A. « Electrode processes in the electrolytic separation of gold from thiourea solution »; Tsvet. Met. 42:69-73; 1969.

109. Groenewald, T. « Electrochemical studies of gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold(1)thiourea complex ions »; J. Appl. Electrochem. 5:71-78; 1975.

110. Bek, R.Y., et Lavrova, T.A. « Kinetics of gold and silver electrodeposition from complex thiourea and thiocyanate electrolyte - Nature of the maximum on the polarization curve of gold electrodeposition in thiourea solutions »; Akad. Nauk SSSR Sid. Otd. Izv. 6:102-106; 1971.

111. Maslii, A.I., et Lupenko, G.K. « Nature of the maximum of the polarization curve of anodic oxidation of thiourea on platinum »; Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Izv. 3:19-23; 1976.

112. Varentsov, Y.K., et Belyakova, Z.T. « Electrolytic extraction of silver from thiourea solutions on carbon graphite cathodes »; Tsvet. Met. 11:18-20; 1983.

113. Maslii, A.I., et Zadonskaya, A.V. « Kinetics of the anodic oxidation of thiourea on platinum »; Akad. Nauk SSSR. Sib. Otd. Izv. 4:14-20; 1976.

114. Maslii, A.I., et Lupenko, G.K. « Kinetics of anodic oxidation of thiourea on platinum; Methods of Faradaic Impedance »; Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Izv. 2:28-32; 1977.

115. Maslii, A.I., et Zadonskaya, A.V. « Kinetics of the electrolytic deposition of gold from thiourea solutions »; Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Izv. 5:61-65; 1970.

116. Bek, R.Y. *et al.* « Rate of gold electrodeposition from thiourea electrolyte »; Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Izv. 1:25-31; 1977.

117. Bek, R.Y., et Malt'seva, A.B. « Recovery of gold and silver present simultaneous from a thiourea eluate »; Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Izv. 6:123-124; 1972.

118. Bek, R.Y., et Zamyatin, A.P. « Experimental study of the factors governing the efficiency of porous cathodes in metal extraction from dilute solutions »; Electrokimiya 20:6:854-857; 1984.

119. Zamyatin, A.P., Zherebilov, A.F., et Yarentov, Y.K. « Two-stage electroextraction of precious metals from thiourea solutions »; Sov. J. Non-Ferrous Met. 6:4-46; 1983.

120. Ritcey, G.M. *et al.* « Solvant extraction of gold from cyanide leach slurries »; Proc. ISEC '88, 18-24 juillet 1988; Moscou, URSS, doc. 11-1; 1988.

121. Bobrova, A.S., Esmont, E.M., et Chernyak, A.S. « Flottation extraction of gold from hydrochloric acid thiourea solutions »; Nauch. Tr. Irkutsk. Nauch. - Issled. Inst. Redk. Tsvet. Metal. 27:119-121; 1972

122. Chernyak, A.S., Bobrova, A.S., et Skobeev, I.K. « Gold extraction from chloride thiourea solutions »; Anal. Tech. Biag. Metal. 358-363; 1971

123. Braun, T. « The recovery of gold from thiourea solutions with open-cell polyurethane foams »; Analyt. Chim. Acta 66:419-426; 1973.

124. Balakireva, N.A. *et al.* « Solvent extractions of gold using bis (2-ethylhexyl) phosphate »; Zh. Anal. Khim. 30-684-688; 1975.

125. Shibata, J., Tachibana, M., Sano, M. et Nishimura, S. « Recovery and concentration of gold from a thiourea leach solution »; Proc. ISEC '87; 3-5 déc. 1987, Osaka; 69-74; 1987.

126. Odaka, T., Goto, S., Asakura, I. *et al.* « Method of recovery gold and silver from aqueous solutions containing thiourea, gold and silver »; Jap. Pat. 60-10318, juin 1985.

127. Nesbitt, C.C., Hendrix, J.L. et Nelson, J.H. « Use of thiourea for precipitation of heavy metals in metallurgical operation effluents »; Proc. TMS-AIME Fall Mtg, nov. 1986; 44-52;1986.

Chapitre 2 :
PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

2.1 PROBLÉMATIQUE

Nous avons vu dans la revue bibliographique que la méthode de traitement conventionnelle des minerais aurifères, soit la cyanuration, possède des limites. Ces limites se retrouvent notamment lorsque des gisements contenant des matières cyanicides sont traités, ce qui entraîne une consommation excessive de lixiviant et par conséquent des coûts opérationnels prohibitifs.

Il y a également le côté environnemental. En effet, les restrictions sur les rejets de solutions cyanurées déversées dans l'environnement doivent respecter certaines normes. Les règles actuelles visent des rejets solubles contenant moins de 0.1 ppm de cyanure libre, moins de 1 ppm de cyanure total (forme complexée et libre) et également moins de 1 ppm de métaux communs et ferreux. Il devient ainsi nécessaire d'établir un système de traitement des rejets cyanurés afin de respecter les normes environnementales, car la dégradation naturelle, habituellement privilégiée, ne suffit pas.

Les coûts additionnels occasionnés par le traitement des rejets cyanurés ainsi que la nécessité d'établir une méthode économique de traitement des minerais aurifères cyanicides mènent au développement d'une nouvelle technique.

2.2 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

2.2.1 Introduction

La revue bibliographique a indiqué que parmi les lixiviants de l'or les plus prometteurs, la thiourée est le principal. Elle a donc été sélectionnée pour cette étude.

Nous avons décidé d'apporter une contribution au développement du diagramme de traitement de l'or par la thiourée dans son ensemble, c'est-à-dire que nos travaux comporteront trois volets. Ces volets sont : 1) la lixiviation, 2) la purification et la concentration de la solution et 3) la récupération de l'or de la solution.

2.2.2 Lixiviation

Le choix du minerai est basé sur le caractère cyanicide du matériau. Dès lors, la chalcopyrite aurifère représente une excellente option. De plus, le résidu de chalcopyrite issu d'un traitement hydrométallurgique se prête également à ce genre de lixiviation à cause de sa teneur en cuivre et en soufre.

Deux objectifs principaux ont été établis pour cette étude. Ce sont l'optimisation de la lixiviation de l'or (et, de façon secondaire, de l'argent) et de la consommation de réactifs (consommation de thiourée, d'oxydant, d'acide et de réductant). Le choix de l'oxydant le plus approprié a été également évalué par rapport à son effet sur la consommation de thiourée. Le but ultime de cette partie consiste à parvenir à une extraction maximale de l'or tout en minimisant les coûts des réactifs. Mentionnons d'ailleurs que l'obstacle majeur à l'implantation industrielle de la thiourée, comme lixiviant de l'or, est sa consommation importante lors de la lixiviation.

2.2.3 Purification et concentration de la solution

Une autre faiblesse inhérente au diagramme du traitement de l'or par la thiourée se situe au niveau du traitement de la solution de lixiviation. En conséquence, l'objectif de cette section consiste à évaluer les différentes options offertes par les techniques de traitement des solutions, soit la cémentation par poudre métallique, l'extraction par le charbon activé, par les résines échangeuses d'ions et par les solvants organiques.

2.2.4 Récupération de l'or de la solution

Tout comme le traitement de la solution, l'étape de récupération du complexe or-thiourée nécessite d'être étudiée pour établir une méthode. Étant donné que l'électrolyse des solutions de thiourée a été précédemment évaluée à l'université Laval, nous avons par conséquent porté notre attention sur une autre méthode.

Les différents objectifs déterminant le choix et l'élaboration de cette technique sont les suivants : elle doit récupérer efficacement l'or et l'argent; elle ne doit pas générer de décomposition importante de thiourée; elle doit être rapide tout en offrant une précipitation sélective et, finalement, elle doit offrir un procédé simple.

La réduction par l'hydrogène a été retenue en tant qu'option pouvant répondre, de la meilleure façon, à l'ensemble de ces critères. Cette technique s'est d'ailleurs révélée très intéressante. De plus, des droits de brevet ont été établis au Canada et par la suite aux États-Unis pour cette nouvelle méthode de récupération de l'or et de l'argent des solutions de thiourée.

2.2.5 Diagrammes de Pourbaix

Afin de rehausser le contenu de l'étude et d'en expliquer les résultats expérimentaux, des diagrammes de Pourbaix pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O sont construits. Ils permettent de visualiser les différents phénomènes observés et de quantifier les paramètres tels que l'effet de la concentration de thiourée, de la concentration d'or, de la concentration de disulfure de formamidine, du rapport thiourée/ disulfure de formamidine et finalement de la protonation du système.

2.2.6 Travaux complémentaires

a) Identification des précipités de lixiviation

Durant la lixiviation de la chalcopyrite par la thiourée, certains composés précipitent à partir de la liqueur de lixiviation. Différents outils analytiques tels que la microsonde couplée à un analyseur à énergie dispersive (EDAX), le microscope électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la spectroscopie à l'infrarouge servent à identifier ces composés. Ceci a pour but de mieux comprendre l'évolution du système.

b) Chargement du complexe or-thiourée sur le charbon activé

Le succès de l'élution de l'or chargé sur un charbon activé dépend de la forme sous laquelle l'or est adsorbé sur ce dernier. On sait que l'or se charge sous forme de complexe $Au(CN)^-_2$ à partir d'une

solution de cyanure et sous forme Au° à partir d'une solution chlorée. L'élution de l'or d'un système cyanuré est faisable tandis qu'elle est problématique pour le système chloré.

L'objectif de cette section est d'établir la forme sous laquelle l'or se charge sur le charbon activé à partir d'une solution de thiourée afin d'évaluer la potentialité du charbon à être élué.

Chapitre 3 :
CONSIDÉRATIONS FONDAMENTALES – DOSAGE DE LA THIOURÉE – DIAGRAMMES DE POURBAIX

3.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des données de base et des principes fondamentaux qui faciliteront la compréhension des phénomènes observés et la discussion de ceux-ci.

3.2 GÉNÉRALITÉS

L'or se trouve dans la nature sous différentes formes : or natif, sulfure d'or, tellure d'or, électrum. Il est habituellement associé à des veines de quartz, de pyrite et d'arsénopyrite.

La principale raison qui rend l'or si précieux est qu'il ne se détériore pas avec le temps. Il est presque indestructible, ayant un point de fusion à 1 063 °C et un point d'ébullition à 2 970 °C. Il est très peu réactif et résiste à la plupart des acides. Il est cependant soluble dans l'eau régale, le mercure, les solutions de cyanure, de thiourée, de thyocyanates.

L'or métallique est très dense, soit 19.3 g/cm^3. Il est environ 19 fois plus dense que l'eau. Son poids atomique est de 197 g. De plus, il est un excellent conducteur et le plus malléable et ductile des métaux. Il trouve ainsi beaucoup d'applications en électronique. On utilise également l'or dans le domaine de l'aéronautique.

3.3 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'OR(I)

Comme beaucoup de mécanismes vont impliquer le complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$, il est pertinent d'apporter certains commentaires au sujet de l'or monovalent, c.-à-d. Au(I).

La configuration électronique de l'or est (groupe 1B) :

$$4f^{14}\ 5d^{10}\ 6\ S^1$$

Les complexes Au(I) sont diamagnétiques. En solution, Au(I) tend à se disproportionner lorsqu'il n'est pas complexé :

$$3Au(I) \longrightarrow 2\ Au^\circ + Au(III) \qquad (3.1)$$

Par conséquent, lorsqu'il est présent en solution, l'or doit être complexé afin de se stabiliser. Généralement l'or forme des complexes de coordination binaire. Cependant il est possible de rencontrer des coordinations ternaires et quaternaires ($Au(PPh_3)_4^+$). La coordination ternaire possède une géométrie trigonale, et la quaternaire, une géométrie tétrahédrale.

Le complexe or-thiourée fait partie d'un groupe appelé complexe avec des ligands donneurs sulfurés. Le tableau suivant montre quelques-uns de ces complexes.

Tableau 3.1 - Complexes ayant des ligands donneurs sulfurés

Ligand	Complexe
Thiourée	$Au[SC(NH_2)_2]_2^+$
Thiosulfate	$Au(S_2O_3)_2^-$
Dithiocarbamate	AuS_2CNR_2*

* R = propyl

Le complexe Au(I)thiourée est relativement stable et se classe au troisième rang parmi les systèmes les plus connus (tableau 3.2). Le complexe or-cyanure est le plus stable, suivi du complexe or-thiosulfate.

Tableau 3.2 - Potentiel d'oxydoréduction de certains complexes d'or

Ligand	E° (V)
Cyanure	-0.57
Thiosulfate	0.03
Thiourée	0.38
Thiocyanate	0.71
Chlorure	1.00

La constante de stabilité du complexe Au(I)cyanure est 10^{39} (1) et il possède une structure polymérique avec des chaînes linéaires Au CN Au CN. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans une solution de cyanure pour former le complexe $Au(CN)_2^-$.

Le complexe $Au(CN)_2^-$ est remarquablement stable en solution fortement acide. Il se décompose toutefois dans une solution chaude d'acide sulfurique concentré (2). De plus, le complexe de dicyanure d'or peut être oxydé par les halogènes (3). Il produit le composé $Au(CN)_2X_2^-$ où X = halogène (Cl, Br, I).

Différents types de complexes Au(I) existent et il en est de même pour les complexes Au(III), mais nous n'aborderons pas en détail ces domaines à cause de leur moindre répercussion sur les travaux actuels.

3.4 DOSAGE DE LA THIOURÉE

3.4.1 Introduction

Quatre méthodes ont été utilisées pour déterminer la quantité de thiourée présente en solution. Ces méthodes sont : le titrage potentiométrique avec l'iodate de potassium (4), le titrage volumétrique avec le nitrate mercurique (5), la spectrophotométrie (6) et le titrage volumétrique avec le dichromate de potassium (7). Les deux premières méthodes, celles de l'iodate de potassium et du nitrate mercurique, ont été utilisées plus fréquemment et les deux autres ont servi de base à la comparaison.

3.4.2 Titrage potentiométrique avec l'iodate de potassium

Lorsque nous mettons en contact la thiourée avec de l'iodate de potassium en milieu acide, il se produit une oxydation de celle-ci et il y a production de disulfure de formamidine. Au point de tournage, l'iode moléculaire est produit par réaction de l'iodate avec l'iode (réaction 3.2).

$$6\ SC(NH_2)_2 + KIO_3 + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ [SC(NH_2)_2]_2^{+2} + 3H_2O + KI \qquad (3.2)$$

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O \qquad (3.3\ a)$$

C'est en utilisant ce principe que Calokerinos et Hadjiioannou (4) ont suggéré le titrage de la thiourée.

Une électrode sélective à l'iode (Orion 9453) est utilisée pour détecter la formation d'iode. Elle est reliée à un enregistreur de tension et une électrode de référence à réponse rapide (argent/chlorure d'argent : Orion 900200) ferme le circuit. Il est à remarquer qu'un pH mètre (Fisher 620) est intégré dans le montage afin de générer une tension compatible avec le marqueur.

La méthode expérimentale adoptée est :
- addition de 20.0 mL d'acide sulfurique 10 %;
- addition de 1.00 mL d'échantillon;
- introduction de la barre d'agitation magnétique et des électrodes – démarrage de l'agitation;
- départ de la burette de titration (1–1.5 mL/min) et du marqueur (1.0 cm/min).

L'iodate de potassium (1.667×10^{-3} M) est additionné à partir d'une burette de 10 mL (±.025 mL). Une courbe standard a été déterminée à partir d'échantillons préalablement préparés (fig. 3.1). Elle permet d'évaluer la concentration de thiourée par rapport à la quantité d'iodate de potassium ajoutée.

De façon générale, le point de virage est clair et il se traduit par un net changement de polarité du potentiel. La figure 3.2 en illustre un exemple. La netteté du point de virage dépend de la vitesse d'addition du titrant et de celle du déroulement de la charte de l'enregistreur. Une sélection appropriée produira une courbe ayant un virage bien défini.

Le cuivre et le fer n'interfèrent pas avec ce type de titrage. Toutefois, il s'avère que l'arsenic(III), le sulfite (SO_3^{2-}) génèrent de l'interférence. Dans le cas des solutions contenant de l'arsenic(III), le titrage avec le nitrate mercurique a été utilisé et, dans le cas où le sulfite était présent, la méthode spectrophotométrique a été employée. Dans certains cas, une correction de la quantité de sulfite présente a été prise en compte et la titration à l'iodate a été conservée comme moyen analytique.

Une méthode qui pourrait cependant être utilisée, mais ne l'a pas été dans le présent travail, est d'éliminer l'interférence causée par le sulfite en le neutralisant avec la formaldéhyde :

$$Na_2SO_3 + HCHO + H_2O \longrightarrow CH_2.OH.SO_3Na + NaOH \qquad (3.3\ b)$$

L'hydrosulphonate formé devient ainsi inoffensif (9).

3.4.3 Titrage avec le nitrate mercurique

Le titrage avec le nitrate mercurique implique la complexation de la thiourée avec le mercure selon la réaction (5) :

$$Hg^{2+} + 4\ SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons Hg[CS(NH_2)_2]_4^{2+} \qquad (3.4)$$

Lorsqu'il n'y a plus de thiourée libre, le mercure réagit avec l'indicateur (1.5 diphénylcarbazide) (In) et produit une couleur :

$$Hg^{2+} + In \rightleftharpoons HgIn^{2+} \qquad (3.5)$$

Le titrant, qui est dans ce cas le nitrate mercurique, a été préparé en dissolvant le mercure métallique (~20 mL) avec de l'acide nitrique, et le mélange a été dilué jusqu'à 2 litres avec de l'eau distillée. L'indicateur, soit le diphénylcarbazide, est préparé en diluant 300 mg du composé dans 100 mL de méthanol.

Le procédé de titrage est le suivant :
- prélever 2 mL d'échantillon;
- ajouter 8–10 gouttes d'indicateur;
- ajouter le titrant et brasser manuellement (burette de 10 mL ±.025 mL).

La présence du cuivre affecte le point de virage et cause de l'interférence. Le sulfite affecte également l'analyse. Dans le cas où le cuivre est présent, la méthode potentiométrique avec l'électrode sélective est utilisée. Dans le cas où le sulfite est présent, la méthode spectrophotométrique est utilisée.

La détermination de la concentration de thiourée est établie avec l'équation ci-dessous :

$$[Tu] = 304.64\ \frac{V_2 C}{V_1}$$

où [Tu] = concentration de thiourée (g/L);
V_1 = volume de l'échantillon (mL);
C = concentration du nitrate mercurique (M);
V_2 = volume de titrant (mL).

3.4.4 Spectrophotométrie

L'analyse de la thiourée par spectrophotométrie est basée sur l'absorption d'ondes par le composé à la longueur d'onde de 236 mm (6). Les analyses sont relativement simples et consistent à analyser le spectre d'absorption. Le sulfite et les ions métalliques n'interfèrent pas avec l'analyse quoique le disulfure de formamidine, lorsque présent, cause un problème à cause du voisinage de sa zone d'adsorption.

La spectrophotométrie a été réalisée avec un spectrophotomètre Spectromic 710. Des échantillons standard de thiourée ont été préparés dans du H_2SO_4 2 %. Les échantillons ont été dilués avec de l'eau distillée et l'absorbance de chacun a été déterminée à 236 mm par comparaison avec un échantillon standard H_2SO_4 1 % dans des cellules de quartz de 1 cm (largeur).

3.4.5 Titrage avec le dichromate de potassium

Le titrage avec le dichromate de potassium se fait globalement en mettant en contact un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique avec la solution de thiourée, puis en la chauffant durant environ 30 minutes. Après refroidissement, la solution est titrée avec du sulfate d'ammonium ferreux contenant un amine diphényl comme indicateur (7).

Dans ce cas, la thiourée réagit avec le dichromate selon :

$$4\ K_2Cr_2O_2 + 16\ H_2SO_4 \rightleftharpoons {}_2K_2SO_4 + 4Cr_2(SO_4)_3 + 16H_2O + 12\ O \quad (3.6)$$

et

$$3\ SC(NH_2)_2 + 12\ O \rightleftharpoons 3CO(NH_2)_2 + 3SO_3 \quad (3.7)$$

Les analyses par titrage au dichromate ont été utilisées à des fins de comparaison (8).

3.4.6 Discussion

En présence de cuivre, le titrage de la thiourée avec l'iodate de potassium est simple et efficace, contrairement au titrage avec le nitrate mercurique qui ne fonctionne pas bien en présence de cet élément.

La méthode spectrophotométrique est relativement simple et rapide et n'est pas influencée par le sulfite et les impuretés métalliques. Toutefois, le disulfure de formamidine pose un problème à cause de sa proximité d'adsorption avec la thiourée.

Les trois méthodes précédemnent citées, soit l'analyse potentiométrique, le nitrate mercurique et la spectrophotométrie, analysent la thiourée libre tandis que le titrage avec le dichromate de potassium donne une analyse de la thiourée totale (libre et complexée) (8). Le nitrate mercurique et l'iodate de potassium sont les deux méthodes où le sulfite interfère. L'addition de formaldéhyde peut être une solution à l'élimination de l'interférence occasionnée par le sulfite. Toutefois, la spectroscopie Raman (9) a la propriété d'analyser la thiourée sans subir d'interférence de la part du tout comme c'est le cas pour la spectrophotométrie. Par contre, il n'est pas certain que la spectroscopie Raman soit affectée par le disulfure de formamidine.

Afin de voir la performance des méthodes d'analyse de la thiourée, nous avons comparé trois des quatre méthodes mentionnées précédemment, soit le titrage potentiométrique avec l'iodate de potassium, l'analyse par spectroscopie et le titrage avec le dichromate de potassium. Le nitrate mercurique n'a pas été utilisé dans ce cas du fait que les échantillons provenaient de la lixiviation de l'or d'un concentré de chalcopyrite et contenaient du cuivre.

Tableau 3.3 - Comparaison de trois méthodes d'analyse de la thiourée

Échantillon	Spectrophotométrie	Potentiométrie	Dichromate de potassium	Écart moyen
	Thiourée (g/L)			
1	10.4	10.4	10.6	0.1
2	10.9	10.4	10.6	0.3
3	0.3	0.4	0.4	0.1
4	12.1	12.1	12.2	0.1
5	12.5	12.1	12.4	0.2
6	5.4	5.4	5.8	0.1
7	6.1	5.0	5.5	0.6
8	9.5	9.0	8.7	0.4
9	9.5	-	9.3	0.1
10	9.0	9.4	9.6	0.3
11	9.7	9.4	9.6	0.1
12	11.7	12.0	11.8	0.1

Les résultats sont passablement proches les uns des autres. L'écart moyen de l'ensemble est de ±0.2 g/L. En effet, dans 50 % des cas, le dichromate de potassium donne l'analyse la plus élevée, ce qui est attribuable au fait que cette méthode donne la thiourée totale et les deux autres, la thiourée libre. Dans les autres 50 %, c'est la spectrophotométrie qui donne la concentration la plus élevée et cela s'explique par l'interférence causée par le disulfure de formamidine.

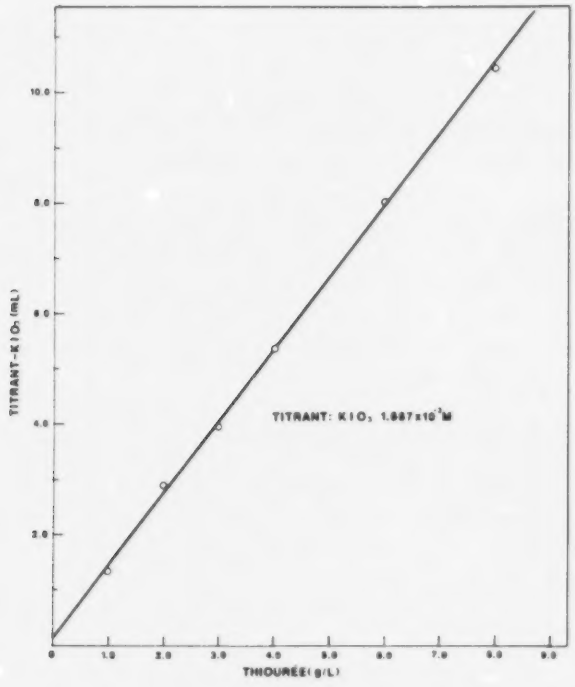


Figure 3.1 - Courbe d'étalonnage pour le titrage de la thiourée par l'iodate de potassium

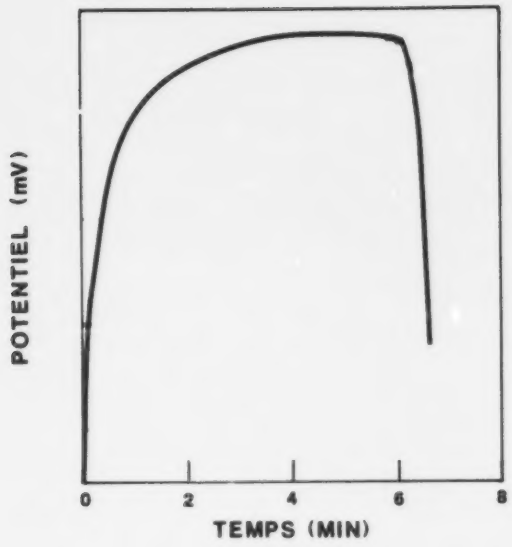


Figure 3.2 – Courbe de titrage potentiométrique de la thiourée avec de l'iodate de potassium et une électrode sélective à l'iode.

3.5 DIAGRAMMES DE POURBAIX POUR LE SYSTÈME Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O

3.5.1 Introduction

Les études de lixiviation (10) et de précipitation de l'or (11–13) ont montré que le système or–thiourée est régi par certains paramètres tels que la concentration de thiourée, le pH, le potentiel rédox et les espèces oxydantes en solution. Il a également été démontré que la passivation de l'or se produit lorsque le potentiel est trop élevé et que la décomposition de la thiourée s'accélère (14). Pour mieux comprendre et expliquer le comportement d'un système, il est nécessaire d'avoir recours aux données thermodynamiques qui y sont rattachées.

Ainsi, un diagramme de Pourbaix peut être construit pour un système spécifique en fonction de ses données thermodynamiques et permet de prédire les conditions d'équilibre. Des diagrammes de Pourbaix ont d'ailleurs été construits pour les systèmes Au-CN-H_2O et Ag-CN-H_2O (15, 16) et Au-S_2O_3-NH_3/NH_4 et Ag-S_2O_3-NH_3/NH_4 (17).

Le présent ouvrage se veut une étude du système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O. Il montre l'influence de paramètres tels que la concentration de thiourée, la concentration d'or, l'effet du disulfure de formamidine sur les zones de prédominance à l'équilibre. De plus, la protonation de la thiourée et de son état oxydé, soit le disulfure de formamidine est également considérée. Finalement, les figures sont discutées par rapport à des résultats expérimentaux.

3.5.2 Généralités

a) Théorie

Les réactions d'oxydoréduction d'un système donné peuvent être visualisées dans un diagramme tension-pH, également appelé diagramme de Pourbaix. Dans un tel type de figure, nous distinguons deux genres de réactions illustrées par des équations distinctes :

1) une réaction chimique exprimée par :

$$xX + yY \rightleftharpoons xX + yY \rightleftharpoons zZ + wW \qquad (3.7)$$

avec une constante d'équilibre K définie par :

$$K = \frac{\Pi\ a\ \text{produits}}{\Pi\ a\ \text{réactifs}} \qquad (3.8)$$

et

$$\ln K = \frac{\Delta\ G\ \text{réactifs}}{R\ T} \qquad (3.9)$$

2) une réaction électrochimique d'oxydation ou de réduction avec un potentiel standard de réaction E° :

$$\text{réactifs} + n\acute{e} \rightleftharpoons \text{produits} \qquad (3.10)$$

et un potentiel de réaction exprimé par l'équation de Nernst :

$$E = E° - \frac{RT}{nf} \log \frac{\Pi\ a\ \text{produits}}{\Pi\ a\ \text{réactifs}} \qquad (3.11)$$

Les équations chimiques sont représentées par une famille de droites parallèles à l'axe de la tension tandis que les équations purement électrochimiques figurent comme une famille de droites parallèles à l'axe du pH. Les équations qui font intervenir un mécanisme d'oxydoréduction combiné aux ions H^+ ou OH^- seront exprimées par une famille de droites diagonales.

b) Thiourée

1) Aspect général

Sa masse moléculaire est de 76.12 g/mole. Elle cristallise en prismes rhombiques bi-piramidés et elle fond à 172 °C. Sa solubilité dans l'eau est d'environ 142 g/L à 25 °C.

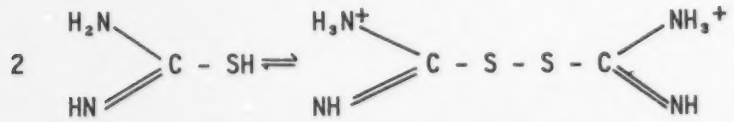
$$Au° + 2\ SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons Au\ [SC(NH_2)_2)_2]_2^+ + e^- \qquad E° = 0.380V \qquad (3.12)$$

Des agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ion ferrique (Fe^{3+}) et le disulfure de formamidine ($C_2S_2N_4H_6$) sont utilisés pour favoriser la dissolution de l'or.

2) Oxydation de la thiourée

De nombreux efforts ont été déployés afin de préciser les mécanismes entourant l'oxydation de la thiourée. Malgré la grande variété de produits identifiés, certains mécanismes restent obscurs et certaines étapes donnent lieu à des résultats litigieux.

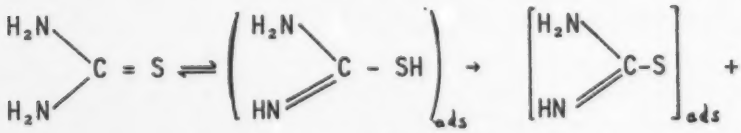
Preisler et Berger (18) ont proposé un autre mécanisme d'oxydation de la thiourée qui, mentionnons-le, est indépendant de l'acidité :



(3.13)

Leurs travaux ont conclu à la réversibilité de cette réaction. Dans un autre ordre d'idées, Reddy *et al.* (19) ont trouvé que les coefficients cathodique et anodique diffèrent et ont ainsi conclu à l'irréversibilité de l'oxydation de la thiourée.

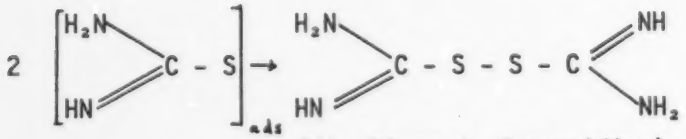
Gorbachev (20) a suggéré la formation de thiourée tautomérique pour expliquer l'oxydation de la thiourée en disulfure de formamidine :



(thiourée tautomérique)

(3.14)

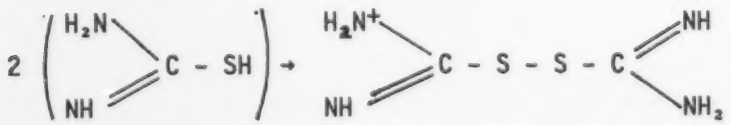
La combinaison des deux radicaux conduit à la formation de disulfure de formamidine :



(disulfure de formamidine)

(3.15)

La réaction globale est donc :

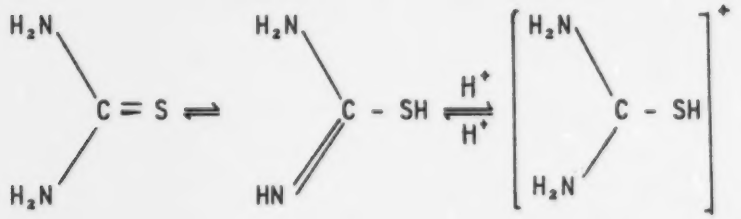


(3.16)

L'étape déterminante est l'oxydation de la thiourée tautomérique, la combinaison des deux radicaux étant rapide. L'augmentation du potentiel de l'électrode de travail (platine) a amené à conclure que l'étape déterminante passait par une réaction contrôlée par diffusion.

L'effet de l'acidité (0.5–4 M HCl) sur l'oxydation de la thiourée a également été évalué par Gorbachev *et al.* (21). Il en ressort que l'augmentation de l'acidité produit une diminution considérable du taux d'oxydation dans la région contrôlée par diffusion, notamment à cause de la variation de viscosité de la solution.

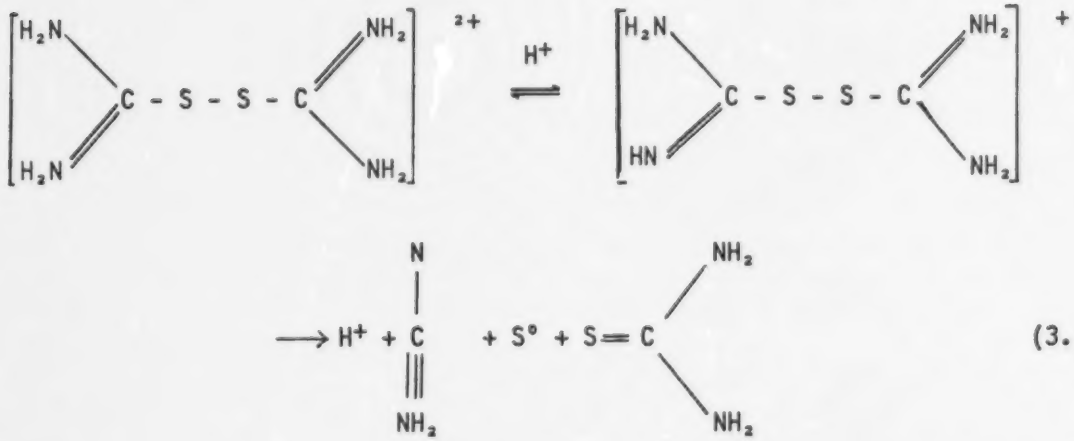
La variation de l'énergie d'activation effective en fonction du potentiel à été étudiée par Atanasyants *et al.* (22). Il apparaît que le niveau d'énergie d'oxydation change avec l'acidité. L'explication formulée réside dans la création d'un deuxième type de thiourée appelé « thiourée protonée » :



(3.17)

L'oxydation de la thiourée protonée se produit plus difficilement ou encore se produit à des potentiels plus positifs. Vasil'ev *et al.* ont déterminé le pK_a de la thiourée protonée qui se situe à environ 1.4. On a conclu que la valeur de pK_a était indépendante de la nature de l'acide (23).

Kichnerova et Purdy ont trouvé que la première étape d'oxydation de la thiourée implique la formation de disulfure de formamidine protoné (H_2FD^{2+}). Dans le cas de solutions faiblement acides, le H_2FD^{2+} se décompose pour donner du cyanimide et du soufre élémentaire. Ceci est illustré par la réaction suivante :



(3.18)

Il est à noter que lors la première étape d'oxydation, la formamidine créée présente un lien C = N sur le groupe NH_2 plutôt que sur le groupe NH comme l'ont suggéré Preisler et Berger (équation 3.13).

Un pK_a d'environ 2.85 a été établi expérimentalement pour cette réaction. Nous voyons que la formation de H_2FD^{2+} est passablement différente de celle proposée par l'équation 3.13.

3.5.3 Valeurs thermodynamiques

Les valeurs thermodynamiques contenues dans le tableau 3.4 sont tirées ou déduites de différentes sources (14, 16, 18, 23-26). Les calculs nécessaires à l'élaboration des figures ont été faits pour une température de 25 °C et en supposant que l'activité d'une espèce donnée est égale à sa concentration. De plus, l'oxydation de la thiourée n'a été considérée qu'à son premier niveau, soit le disulfure de formamidine. Les équations portant sur la protonation de la thiourée sont également incluses dans cette liste.

Certains paramètres ont été choisis pour construire les diagrammes de Pourbaix. Ces conditions correspondent, autant que possible, aux valeurs expérimentales de la lixiviation du concentré de chalcopyrite aurifère (chapitre 4).

D'autres diagrammes de Pourbaix sur le système Au-$(SC(NH_2)_2$-H_2O ont été faits auparavant par Dupuis (27). Toutefois, les diagrammes actuels diffèrent par les valeurs des paramètres. De plus, le diagramme sur la protonation des espèces thiourée/disulfure de formamidine est une nouveauté dans cette étude.

Tableau 3.4 - Valeurs thermodynamiques pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C

		E° (V,ENH)
1.	$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + e^- \rightleftharpoons Au + 2SC(NH_2)_2$	0.380
2.	$[SC(NH)(NH_2)]_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2SC(NH_2)_2$	0.420
3.	$[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2SC(NH_2)_2$	0.420
4.	$Au + [SC(NH)NH_2)]_2 + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+$	0.460
5.	$Au + H_2NHNCSSC(NH_2)_2^+ + H^+ + e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+$	0.292
6.	$Au + [SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+$	0.460
7.	$Au[SCNH_2)_2]_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Au + 2HSC(NH_2)_2^+$	0.210
8.	$Au(OH)_3 + 2SC(NH_2)_2 + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + 3H_2O$	2.00
9.	$Au^{3+} + 2SC(NH_2)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2)_2]^+$	2.06
10.	$HAuO_2^{2-} + 5H^+ + 2SC(NH_2)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2)_2]^+ + 2H_2O$	2.90
11.	$SC(NH_2)_2 + H^+ \rightleftharpoons HSC(NH_2)_2^+$	log K =1.44
12.	$H_2NHNCSSC(NH_2)_2^+ + H^+ \rightleftharpoons [SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+}$	log K =2.85
13.	$[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HSC(NH_2)_2^+$	0.335
14.	$[H_2NHNCSSC(NH_2)_2]^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2SC(NH_2)_2$	0.336
15.	$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Au + 3H_2O$	1.457
16.	$Au^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Au(OH)_3 + 3H^+$	log K = 2.079
17.	$Au(OH)_3 \rightleftharpoons HAuO_3^{2-} + 2H^+$	log K = -30.59
18.	$AuO_2 + H_2O + H^+ + e^- \rightleftharpoons Au(OH)_3$	2.63
19.	$AuO_2 + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Au^{3+} + 2H_2O$	2.507
20.	$AuO_2 + H_2O + e^- \rightleftharpoons HAuO_3^{2-} + H^+$	0.822
21.	$HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Au + 3H_2O$	2.059
22.	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	1.498
23.	$[H_2NHNCSSC(NH_2)_2]^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HSC(NH_2)_2^+$	0.251

Ces diagrammes sont discutés en relation avec des résultats expérimentaux exposés au chapitre 4. Il y a donc anticipation sur ce chapitre, mais cela a été voulu parce que l'auteur, tout en croyant opportun d'insérer la partie théorique avant la partie expérimentale, juge néanmoins nécessaire

d'établir, dans la présente partie, une relation entre les résultats théoriques et pratiques. Les différentes conditions choisies pour construire les diagrammes de Pourbaix sont les suivantes :

- tension : -0.80V à 3.00V (E.N.H.);
- pH : 0 à 14;
- activité de l'or = activité du complexe or-thiourée : 2.54×10^{-5}, 2.54×10^{-4}, 5×10^{-4} M;
- activité de la thiourée : 0.500, 0.197, 0.131, 0.103, 0.013, 0.00658 M;
- activité du disulfure de formamidine : 0.103, 0.073, 0.059, 0.015, 10^{-4} M;
- activité de la thiourée protonée : 1.00, 0.131, 0.013 M;
- activité du disulfure de formamidine protoné : 10^{-4} M.

Les équations de Nernst dérivées à partir des paramètres mentionnés précédemment pour les données thermodynamiques du tableau 3.7 sont les suivantes :

1. $Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + e^- \rightleftharpoons Au + 2\ SC(NH_2)_2$

   $E_1 = 0.380 - 0.1184 \log [C(NH_2)_2)] + 0.0592 \log [Au[SC(NH_2)_2]_2^+]$

2. $[SC(NH(NH_2)]_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\ SC(NH_2)_2$

   $E_2 = 0.42 - 0.0542\ pH - 0.0592 \log[SC(NH_2)_2] + 0.0296 \log [[SC(NH)(NH_2)]_2]$

3. $[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\ SC(NH_2)_2$

   $E_3 = 0.42 - 0.0592 \log[SC(H_2)_2] + 0.296 \log[[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+}]$

4. $Au + [SC(NH)(NH_2)]_2 + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+$

   $E_4 = 0.460 - 0.118\ pH - 0.0592 \log[Au[SC(NH_2)_2]_2^+] + 0.0592 \log[[SC(NH)(NH)]_2]$

5. $Au + H_2NHNCSSC(NH_2)_2^+ + H^+ + e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+$

   $E_5 = 0.628 - 0.592\ pH - 0.0592 \log[Au[SC(NH_2)_2]_2^+] + 0.0592 \log[H_2NHNCSSC(NH_2)^+]$

6. $Au + [SC(NH_2)NH_2)]_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+$

   $E_6 = 0.460 - 0.0592 \log[Au[SC(NH_2)_2]_2^+] + 0.0592 \log[[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+}]$

7. $Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Au + 2\ HSC(NH_2)_2^+$

   $E_7 = 0.550 - 0.1184\ pH - 0.1184 \log[HSC(NH_2)_2^+] + 0.0592 \log[Au[SC(NH_2)_2]_2^+]$

8. $Au(OH_3) + 2\ SC(NH_2)_2 + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + 3H_2O$

   $E_8 = 2.00 - 0.0888\ pH - 0.0296 \log[Au[SC(NH_2)_2]_2^+] + 0.0592 \log[SC(NH_2)_2]$

9. $Au^{3+} + 2\ SC(NH_2)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+$

   $E_9 = 2.06 - 0.0296 \log[Au[SC(NH_2)_2]_2^+] + 0.0296 \log[Au^{2+}] + 0.0592 \log[SC(NH_2)_2]$

10. $HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 2\,SC(NH_2)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + 3H_2O$

$E_{10} = 2.90 - 0.148\ pH - 0.0296\ \log[Au[SC(NH_2)_2]_2^+] + 0.0592\ \log[SC(NH_2)_2] + 0.0296\ \log[HAuO_3^{2-}]$

11. $SC(NH_2)_2 + H^+ \rightleftharpoons HSC(NH_2)_2^+$

$pH = 1.44 + \log[SC(NH_2)_2] - \log[HSC(NH_2)_2^+]$

12. $N_2NHNCSSC(NH_2)_2^+ + H^+ \rightleftharpoons [SC(NH_2)(NH_2)_2]_2^{2+}$

$pH = 2.85 + \log[H_2NHNCSSC(NH_2)_2^+] - \log[[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+}]$

13. $[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HSC(NH_2)_2^+$

$E_{13} = 0.505 - 0.9592\ pH - 0.0592\ \log[HSC(NH_2)^+] + 0.0296\ \log[[SC(NH_2)(NH_2)]_2^{2+}]$

14. $[H_2NHNCSSC(NH_2)_2]^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2SC(NH_2)_2$

$E_{14} = 0.504 - 0.0296\ pH - 0.0592\ \log[SC(NH_2)_2] + 0.0296\ \log[(H_2NHNCSSC(NH_2)_2]^+]$

15. $Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Au + 3H_2O$

$E_{15} = 1.457 - 0.0592\ pH$

16. $Au^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Au(OH)_3 + 3H^+$

$pH = -0.33\ \log[Au^{3+}] - 0.693$

17. $Au(OH)_3 \rightleftharpoons HAuO_3^{2-} + 2H^+$

$pH = \frac{1}{2}\ \log[HAuO_3^{2+}] + 15.295$

18. $AuO_2 + H_2O + H^+ + e^- \rightleftharpoons Au(OH)_3$

$E_{18} = 2.63 - 0.0592\ pH$

19. $AuO_2 + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Au^{3+} + 2H_2O$

$E_{19} = 2.507 - 0.0592\ \log[Au^{3+}] - 0.237\ pH$

20. $AuO_2 + H_2O + e^- \rightleftharpoons HAuO_3^{2-} + H^+$

$E_{20} = 0.822 = 0.0592\ pH - 0.0592\ \log[HAuO_3^{2-}]$

21. $HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Au + 3H_2O$

$E_{21} + 2.059 - 0.0987\ pH + 0.0197\ \log[HAuO_3O_3^{2-}]$

22. $Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$

$E_{22} = 1.498 + 0.0197 \log[Au^{3+}]$

23. $H_2NHNCSSC(NH_2)_2^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HSC(NH_2)_2^+$

$E_{23} = 0.251 - 0.0888\ pH + 0.0296 \log [H_2NHNCSSC(NH_2)_2^+]$
$- 0.0296 \log [HSC(NH_2)_2^+]^2$

3.5.4 Discussion

Les diagrammes E_h-pH qui sont illustrés dans cette étude montrent l'influence de différents facteurs sur le système Au-$SC(NH_2)_2$ - H_2O à 25 °C. Ces facteurs sont : la concentration de thiourée, la concentration de l'or, la concentration du disulfure de formamidine, le rapport thiourée-disulfure de formamidine et, finalement, la protonation de ces deux espèces.

Les figures 3.3(a) et 3.3(b) permettent de voir l'effet de la formation du complexe or-thiourée sur les zones de stabilité Au/$Au(OH)_3$/Au^{3+}.

Il se produit un net rétrécissement de la zone de stabilité de l'espèce $Au(OH)_3$ et également de l'or métallique qui abaisse son potentiel à environ 190 mV. Ces deux espèces deviennent séparées par l'intégration du complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$. Une compression des zones réservées à Au^{3+} et $HAuO_3^{2-}$ est aussi observée. Notons que l'oxygène (ligne pointillée) semble jouer un rôle dans la réaction.

Nous devons prendre en considération que la stabilité de la thiourée est influencée par l'acidité du système, comme nous l'avons mentionné précédemment. Ainsi, en nous servant de l'équation 4 du tableau 3.4 nous pouvons délimiter une région de stabilité du complexe or-thiourée qui devient fonction du pH et qui rapetisse considérablement comme le montre la figure 3.4. Le complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ est par conséquent limité à une région de pH acides. Le périmètre de cette zone est défini par les équations 1 (limite inférieure) et 4 (limite supérieure) (tableau 3.4) qui mettent en cause l'équilibre entre les espèces or-thiourée-disulfure de formamidine. Ce triangle est d'ailleurs scindé par la diagonale régissant l'équilibre entre la thiourée et son espèce or-thiourée-disulfure de formamidine. Il est aussi scindé par la diagonale régissant l'équilibre entre la thiourée et son espèce oxydée, le disulfure de formamidine (réaction 2, tableau 3.4). Nous obtenons dès lors deux régions : la zone supérieure comprenant le complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ coexistant avec $[SC(NH)(NH_2)]_2$ et la zone inférieure incluant $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ en équilibre avec la thiourée $[SC(NH_2)_2]$.

Des essais de lixiviation de la chalcopyrite aurifère ont montré que le pH influence l'extraction de l'or. En consultant le tableau 3.5a, nous voyons que l'extraction diminue avec l'augmentation du pH. Cette tendance est en accord avec le diagramme E_h-pH pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O. En effet, la stabilité du complexe or-thiourée étant limitée à une zone donnée de potentiel/pH, lorsque l'on sort de cet espace défini, on défavorise la lixiviation de l'or par la thiourée.

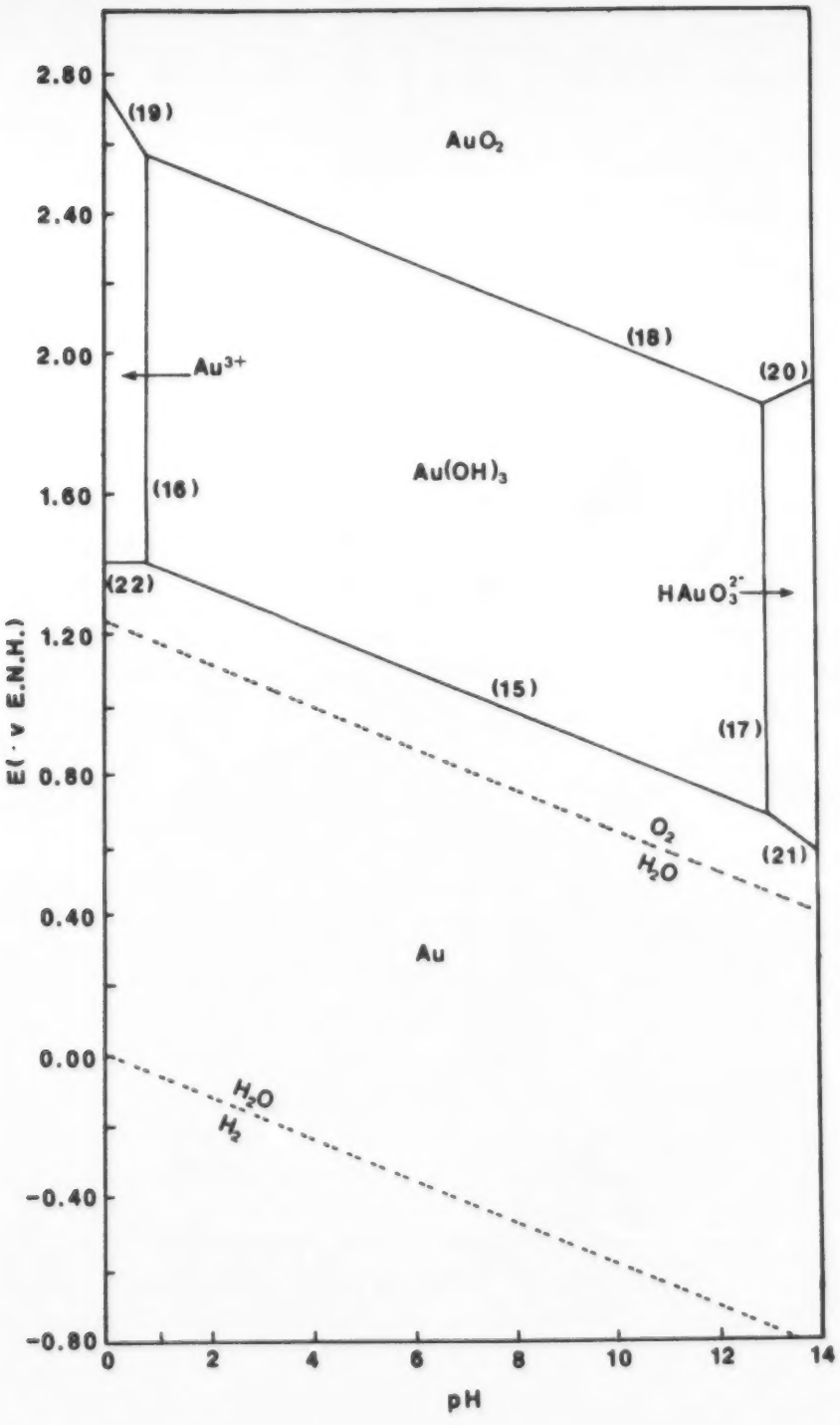


Figure 3.3(a) – Diagramme E_hpH pour le système Au–H_2O à 25 °C.
[Au] = 2.54 x 10^{-5} M.

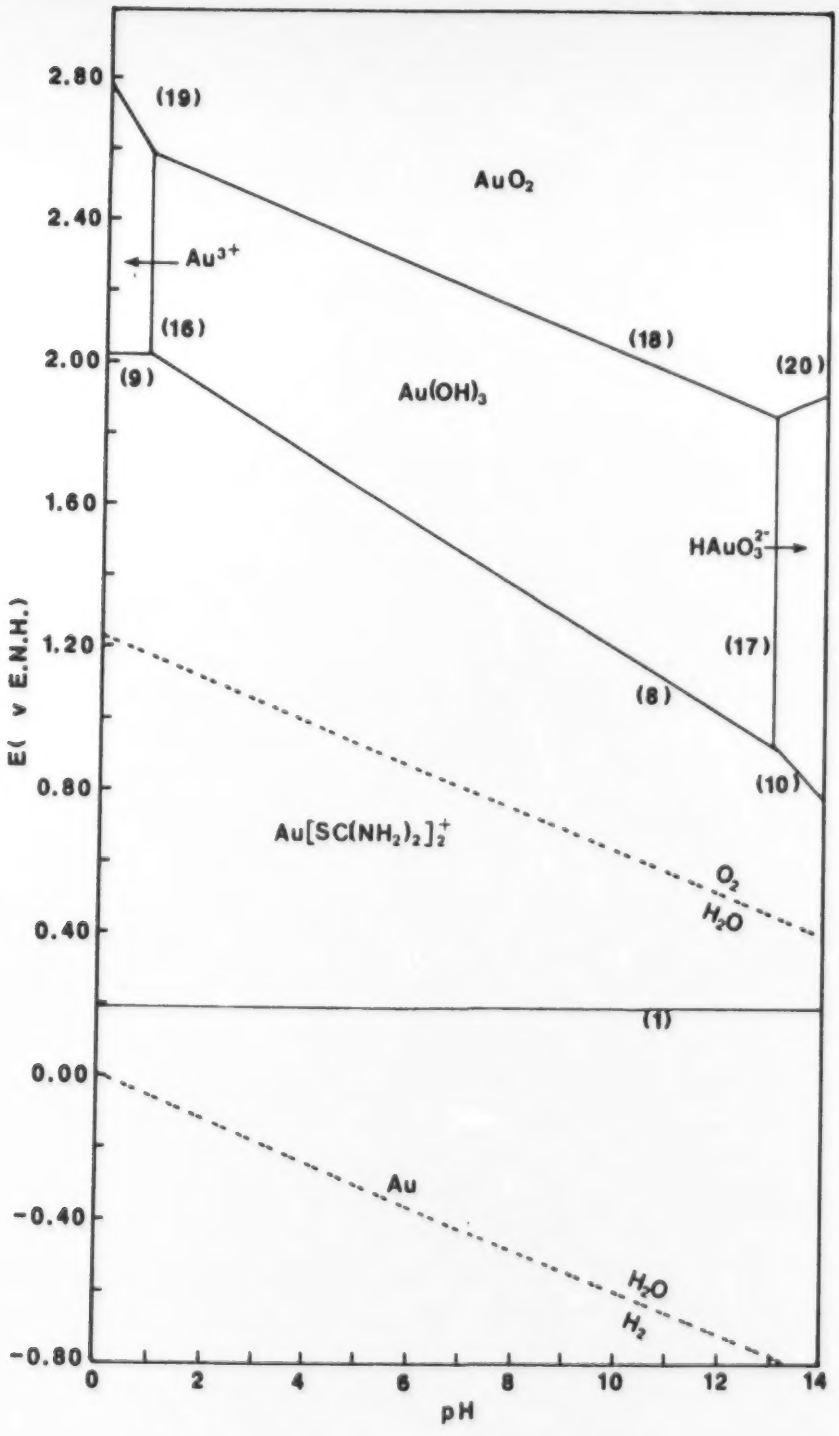


Figure 3.3(b) – Diagramme E_hpH pour le système Au–$SC(NH_2)_2$–H_2O à 25 °C. [Au] = 2.54 x 10^{-5} M; [$SC(NH_2)_2$] = 0.197 M.

La figure 3.4 nous montre également l'effet de la concentration de thiourée (6.58×10^{-3} M jusqu'à 0.500 M) sur le diagramme E_h-pH. L'accroissement de la concentration de thiourée produit une expansion de la zone de stabilité du complexe or-thiourée, principalement à cause de la translation vers le bas de la ligne horizontale représentant la complexation de l'or (tableau 3.4 équation 1). Par conséquent le pH limite s'accroît avec la concentration de thiourée et le potentiel minimum s'abaisse. Le potentiel minimum et le pH limite passent de 350 mV et 1.1 unité à 150 mV et 8.9 unités lorsque la concentration de thiourée s'élève de 6.58×10^{-3} M à 0.500 M. Il devient donc avantageux d'accroître la quantité de thiourée en solution d'après cette figure. Cet accroissement a pour effet d'étendre la région de pH nécessaire lors de la lixiviation de l'or et d'abaisser le potentiel de lixiviation d'un système. Les risques d'oxydation simultanée de l'or et de la thiourée s'atténuent par le fait même.

Il a été observé expérimentalement que l'augmentation de la concentration de thiourée est favorable à la lixiviation de l'or (13) (voir tableau 3.5b). Toutefois, l'augmentation de la thiourée provoque une augmentation de l'extraction de l'or qui passe par un maximum. Si l'on continue à augmenter la quantité de thiourée après avoir atteint ce maximum, on diminue la quantité d'or lixiviée (voir tableau 3.5b). Cela est en partie relié à la décomposition de la thiourée et à la formation de soufre élémentaire. Toutefois ce comportement n'est pas expliqué par la figure 3.4, mais sera plutôt illustré ultérieurement.

En effet, nous verrons plus loin que le système optimal n'est pas uniquement régi par une proportionnalité directe avec la concentration de thiourée, mais plutôt par le rapport thiourée disulfure de formamidine comme nous l'ont montré les essais expérimentaux.

L'influence de la concentration d'or en solution (2.54×10^{-5} M et 5×10^{-4} M) est illustrée à la figure 3.5. L'augmentation de la concentration d'or provoque un rétrécissement de la zone de stabilité du complexe or-thiourée en abaissant le pH limite et en augmentant le potentiel minimum. Une solution contenant une forte concentration d'or entraîne donc plus de restrictions à cause de sa stabilité.

La lixiviation de pulpes à densité croissante ou la réutilisation d'une solution de lixiviation après l'avoir retitrée ont montré une chute dans l'extreaction de l'or (10). Cela est attribuable en partie à l'augmentation de la concentration du complexe or-thiourée.

L'effet de la concentration de disulfure de formamidine est montré à la figure 3.6. Une expansion de la zone de stabilité du complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ se produit avec une hausse de la concentration de disulfure de formamidine. Elle découle d'une translation de la limite supérieure du domaine (équation 4) vers des valeurs plus positives et conséquemment d'une montée du pH limite (la concentration de thiourée étant constante). Nous voyons que la présence de disulfure de formamidine est dès lors un facteur favorable au système. Les résultats expérimentaux obtenus en créant diverses concentrations de disulfure de formamidine ont montré cette tendance croissante de l'extraction de l'or avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant (voir tableau 3.5c).

Lorsque nous ajoutons un agent oxydant à une solution de thiourée, nous provoquons la formation de disulfure de formamidine par oxydation d'une certaine quantité de thiourée. Ainsi, lorsque nous ajoutons une quantité croissante d'oxydant, nous augmentons graduellement la quantité de disulfure de formamidine et ce, aux dépens de la thiourée qui diminue. La figure 3.7 nous montre cette

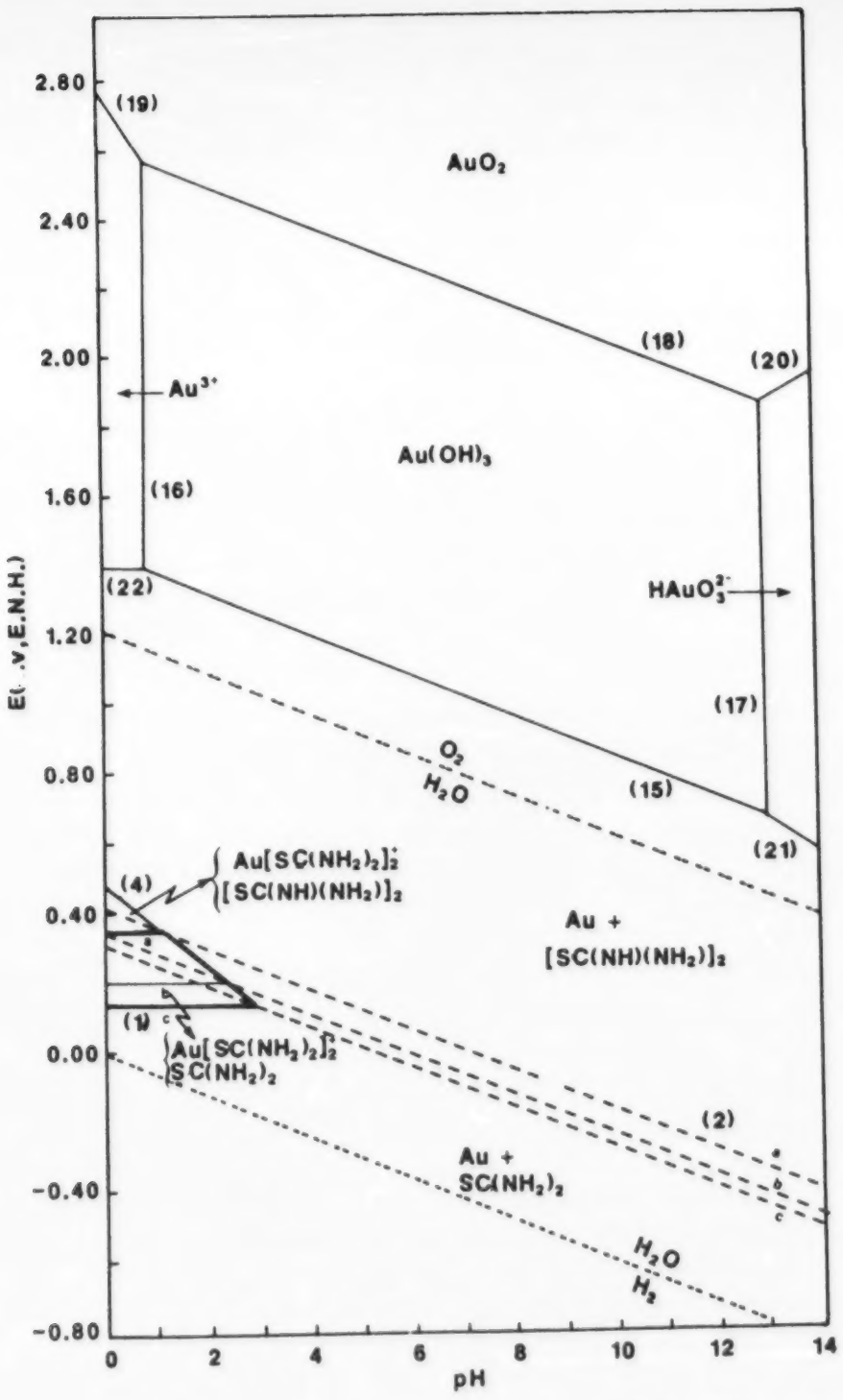


Figure 3.4 – Diagramme E_hpH pour le système Au–$SC(NH_2)_2$–H_2O à 25 °C et différentes concentrations de thiourée. [Au] = 2.54 x 10^{-5} M; [$[SC(NH)(NH_2)]_2$] = 10^{-4} M; [$SC(NH_2)_2$] = a : 6.58 x 10^{-3} M; b : 0.131 M; c : 0.500 M.

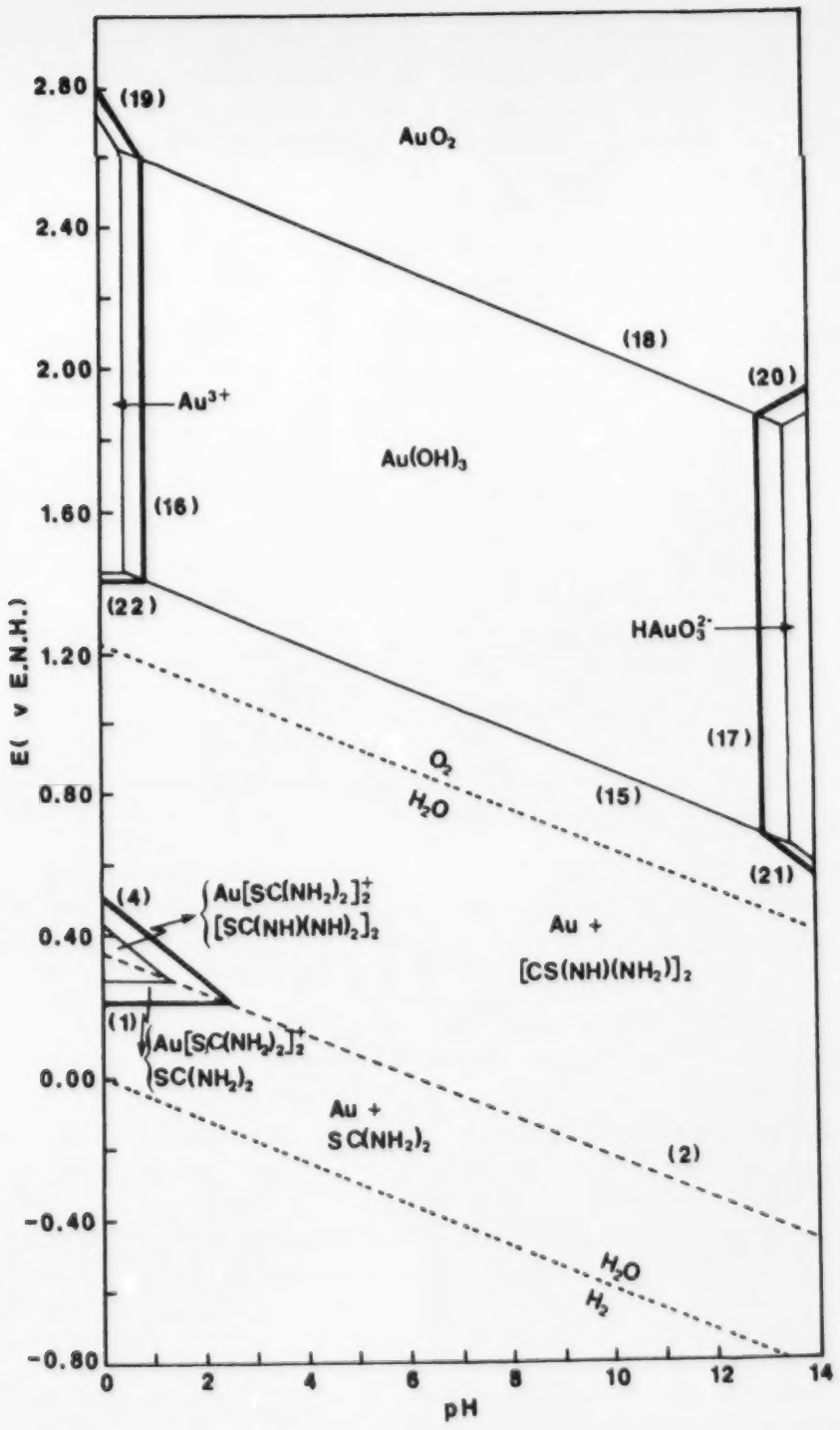


Figure 3.5 – Diagramme E_hpH pour le système Au–$SC(NH_2)_2$–H_2O à 25 °C et différentes concentrations d'or. $[SC(NH_2)_2]$ = 0.131 M; $[[SC(NH)(NH_2)]_2]$ = 10^{-4} M; [Au] = a : 2.54 x 10^{-5} M; b : 2.54 x 10^{-4} M.

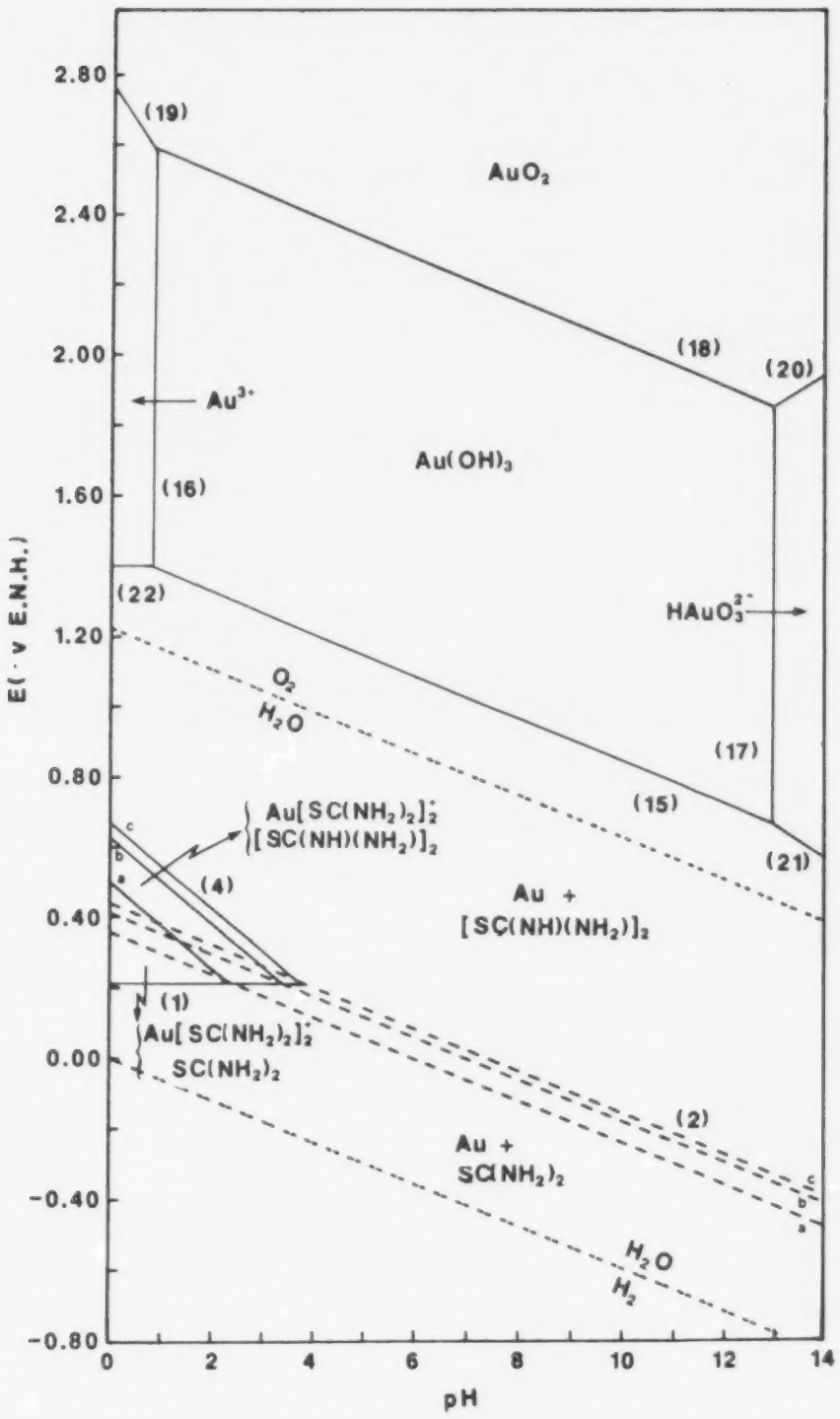


Figure 3.6 – Diagramme E_hpH pour le système Au–$SC(NH_2)_2$–H_2O à 25 °C et différentes concentrations de disulfure de formamidine. [Au] = 2.54 x 10^{-5} M; $[SC(NH_2)_2]$ = 0.131 M; $[[SC(NH)(NH_2)]_2]$ = a : 10^{-4} M; b : 0.015 M; c : 0.073 M.

situation pour une quantité initiale de thiourée, c.-à-d., 0.197 M et pour différentes quantitiés de disulfure de formamidine formées. La zone de stabilité du complexe or-thiourée augmente et passe par un maximum pour diminuer par la suite. Cette variation est illustrée par une hausse du potentiel minimum du système (équation 1) et par une translation de l'hypothénuse du triangle (équation 4) vers des valeurs plus positives. En calculant le système optimum, nous parvenons à un résultat qui indique qu'il est nécessaire d'oxyder 33 % de la thiourée. En d'autres termes, il faut garder les 2/3 de la thiourée afin d'obtenir le meilleur système. Dans ce cas, le pH maximum permissible est de 2.46. Le rapport optimal thiourée-disulfure de formamidine est donc de 4.

Nous avons observé expérimentalement ce phénomène. Le tableau 3.5d nous montre que l'extraction de l'or passe par un maximum; le disulfure de formamide est créé aux dépens de la thiourée par addition de peroxyde d'hydrogène avant la lixiviation. Dans ce cas illustré, l'extraction optimale obtenue est de 89 % Au avec 0.103 M thiourée et 0.015 M disulfure de formamidine.

Les diagrammes E_h-pH décrits précédemment font appel à l'oxydation de la thiourée en disulfure de formamidine selon un mécanisme bien précis (voir tableau 3.4, équation 2). Cette réaction est fonction du pH, mais la thermodynamique du système n'indique cependant pas d'autre modification de la thiourée ou du disulfure de formamidine en fonction de l'acidité.

Afin de compléter cette étude, nous allons discuter de cette transformation qu'apporte le pH sur la coexistence des espèces thiourée/disulfure de formamidine. Nous avons abordé auparavant le concept de protonation de la thiourée et également de son espèce oxydée dans la section sur les généralités. Le diagramme de Pourbaix, qui découle de cette théorie, est basé principalement sur les équations 1, 3, 5 à 7, 11 à 14 du tableau 3.4. Notons que les équations 2 et 4 ne sont plus utilisées.

Le diagramme E_h-pH de la figure 3.8 montre un tout autre aspect que ceux présentés auparavant. La zone de stabilité du complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ apparaît sous forme de diamant plutôt que sous forme de triangle comme précédemment. Cette zone est d'ailleurs plus petite avec la diminution du pH, ce qui signifie une augmentation substantielle du potentiel de stabilité du complexe or-thiourée.

À cause de la protonation de la thiourée et aussi de celle du disulfure de formamidine, la zone de stabilité du complexe or-thiourée est partagée en quatre portions. Les deux parties supérieures représentent l'équilibre existant entre le complexe or-thiourée et le disulfure de formamidine doublement protoné ($[SC(NH_2)(NH_2)]^{2+}$) d'une part et le disulfure de formamidine protoné ($[H_2NHNCSSC(NH_2)_2]^+$) d'autre part. Les régions inférieures sont attribuées aux espèces or-thiourée et thiourée protonée ($HSC(NH_2)_2^+$) d'une part et or-thiourée avec la thiourée d'autre part. Il est à souligner qu'à cause de la protonation, cette zone de stabilité atteint une valeur de potentiel plus importante lorsque le pH est inférieur à -1.44 et ce niveau atteint au maximum 495 mV à un pH de -2.85; cette valeur représente la frontière entre la protonation simple et double du disulfure de formamidine.

La figure 3.8 nous montre aussi l'influence de la concentration de thiourée sur la stabilité du complexe or-thiourée pour une concentration d'or de 2.54×10^{-5} M. Le cas illustré s'applique à une concentration de thiourée allant de 0.013 M jusqu'à 1.0 M. Notons que les concentrations de thiourée et de thiourée protonée sont égales dans ce cas et que les concentrations de disulfure de formamidine simplement et doublement protoné sont de 10^{-4} M. Il se produit une expansion de la zone de stabilité du complexe or-thiourée lorsque la concentration de thiourée augmente.

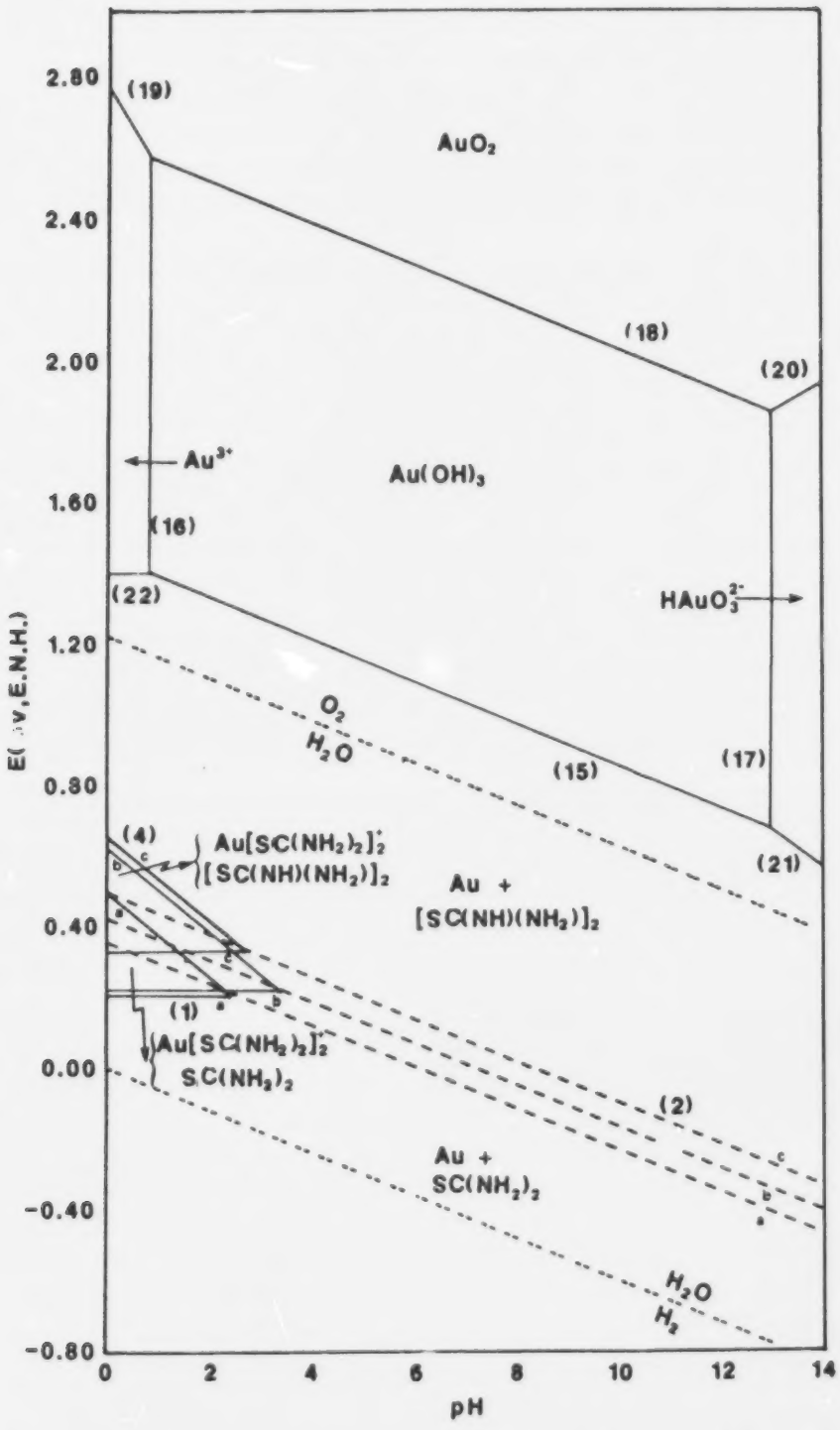


Figure 3.7 – Diagramme E_hpH pour le système Au–$SC(NH_2)_2$–H_2O à 25 °C et différentes concentrations de thiourée et de disulfure de formamidine.

[Au] = 2.54 x 10^{-5} M;

a : $[SC(NH_2)_2]$ = 0.197 M, $[[SC(NH)(NH_2)]_2]$ = 10^{-4} M;

b : $[SC(NH_2)_2]$ = 0.152 M, $[[SC(NH)(NH_2)]_2]$ = 0.022 M;

c : $[SC(NH_2)_2]$ = 0.013 M, $[[SC(NH)(NH_2)]_2]$ = 0.059 M

Tableau 3.5

(a) Effet du pH sur la lixiviation de l'or par la thiourée. Thiourée 10 g/L, Fe^{3+} 5 g/L, 25 °C (10).

pH initial	Extraction de l'or (%)
1	91.6
2	83.3
3	81.2

(b) Effet de la concentration de thiourée sur la lixiviation de l'or. Fe^{3+} 5 g/L, pH 1.0, 25 °C, 4 h (10).

Thiourée (g/L)	Extraction de l'or (%)
5	42.3
10	90.4
20	91.8
30	85.9

(c) Effet de la concentration de disulfure de formamidine sur l'extraction de l'or par la thiourée. Thiourée initiale 20 g/L, 25 °C, 2 h.

Disulfure de formamidine (M)	Extraction de l'or (%)
0.015	65.2
0.037	84.0
0.073	86.1

(d) Effet de la variation de la concentration de thiourée et de disulfure de formamidine sur la lixiviation de l'or. pH 1.0, 25 °C, 8 h (10).

Thiourée (M)	Disulfure de formamidine* (M)	Extraction de l'or (%)
0.131	-	80.5
0.103	0.015	89.0
0.013	0.073	80.7

* Calculé sur la base qu'une mole de H_2O_2 oxyde environ 2 moles de thiourée

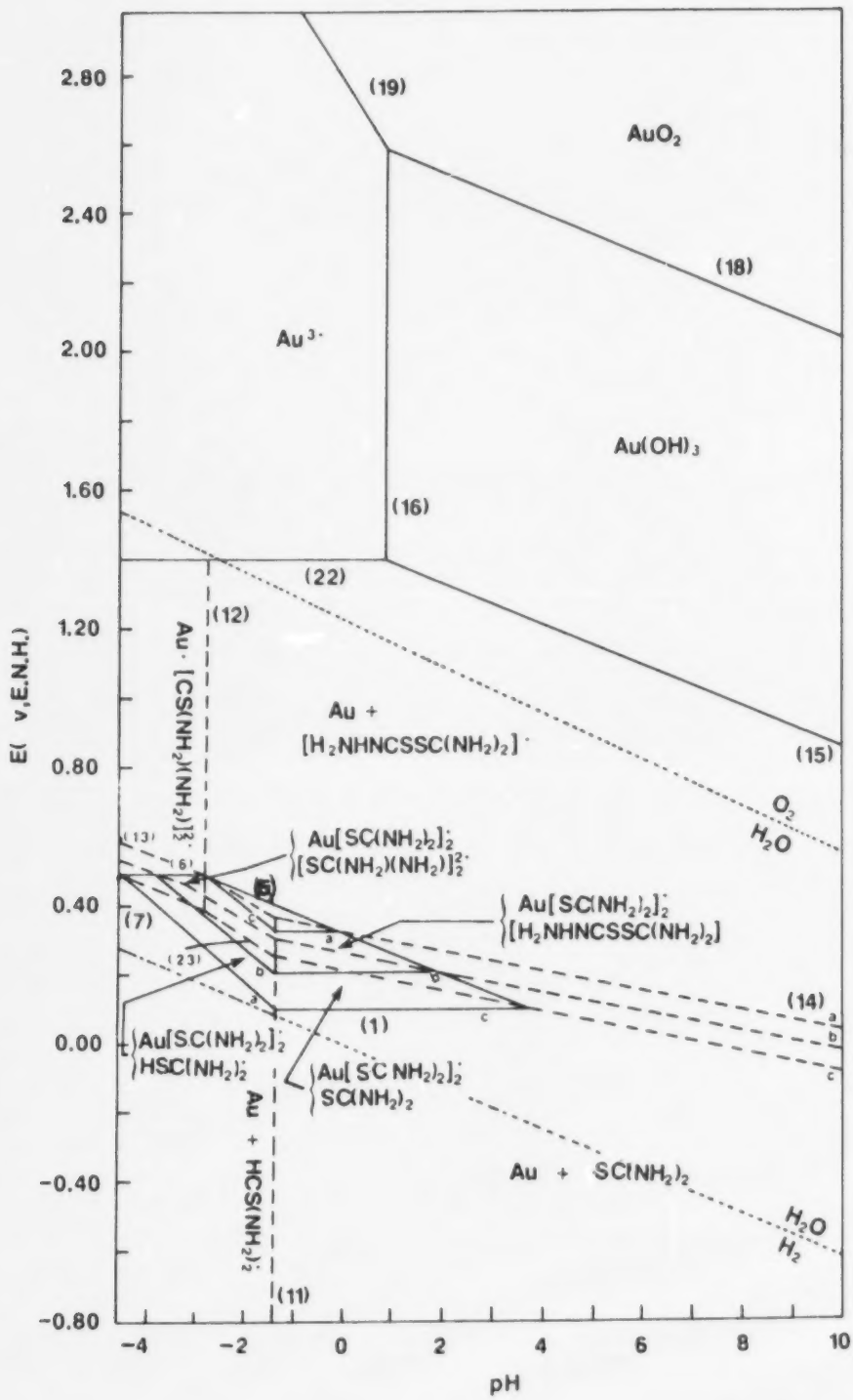


Figure 3.8 – Diagrammme E_hpH pour le système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O à 25 °C et différentes concentrations de thiourée et de thiourée protonée. [Au] = 2.54 x 10^{-5} M; $[SC(NH_2)_2]$ = $[HSC(NH_2)_2^+]$ = a : 0.113M, b : 0.131 M; c : 1.00 M., $[(SC(NH)(NH_2))_2^+]$ = $[H_2NHNCSSC(NH_2)^+]$ = 10^{-4} M.

Cet élargissement se traduit par une baisse du potentiel des espèces or-thiourée d'une part et or-thiourée et thiourée protonée d'autre part. Il signifie que le système devient plus stable à des potentiels moins élevés et pour une gamme plus importante de pH. À la limite, le pH de stabilité atteint même une valeur de 3.7.

Nous réalisons que les implications thermodynamiques entraînées par le diagramme de Pourbaix utilisant le concept de protonation de la thiourée sont différentes de celles relatives aux diagrammes avec la thiourée conventionnelle. Dans le cas du système protoné, la stabilité du complexe or-thiourée s'étend à une gamme de potentiels plus élevés pour des pH négatifs avec la nouvelle frontière créée par le disulfure de formamidine protoné (éq. 3.18).

La question qui surgit de ces deux types de diagrammes est : quelle est l'option qui représente le mieux le diagramme de Pourbaix Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O? Nous savons, au départ, que la lixiviation de l'or par la thiourée est confinée à une zone de pH acides, c.-à-d. de pH 0 à 2.5 environ. Au delà de cette zone de pH, la thiourée se décompose. Ceci implique que le diagramme utilisant la thiourée conventionnelle prévaut par rapport à la thiourée protonée. Toutefois, la protonation de la thiourée a bel et bien été constatée et seul un apport d'information supplémentaire découlant de travaux expérimentaux pourra éclaircir ce dilemne.

RÉFÉRENCES

1. Puddephatt, R.J. « The chemistry of gold »; Elsevier, Amsterdam, 1978.

2. Sharpe, A.G. « The chemistry of the cyano complexes of the transition metals »; Academic Press, Londres, 1976.

3. Ford-Smith, M.H., Habebb, J.J. et Rowsthorne, J.H. « Kinetics and thermodynamics of the oxidative addition reaction of iodine with dicyanoaurate(I)ion in aqueous solution »; J.C.S. Dalton 19 : 2116-2120; 1972.

4. Calokerinos, A.C. et Hadjiioannou, T.P. « Direct potentiometric titration of thiosulfate, thiourea and ascorbic acid with iodate using iodine ion selective electrode »; Microchem. J. 28:464-469; 1983.

5. Gupta, P.C., Analytical chemistry of thiocarbamide 1. Quantitive determination of thiourea; Z. Anal. Chem.; 196; 412-431; 1963.

6. Leaver, M. Inédit, CANMET, LSM, Ottawa; 1987.

7. Cuthill, R. et Atkins, C. « Spectrophotometric determination of thiourea in acidic copper sulphate solution »; J. Soc. Chem. Ind. 56; 1957.

8. Graham, J. « The analysis of gold-thiourea solutions for three distinct forms of thiourea-gold thiourea, free thiourea and formamidine disulphide »; Test report, CANMET, LMS, Ottawa; juin 1987.

9. Bowley, H.J. Cathorne, E.A. et Gerrard, D.L. « Quantitive determination of thiourea in aqueous solution in the presence of sulphur dioxide by Raman spectroscopy »; Analyst; vol. III; 539-542; 1986.

10. Deschênes, G. et Ghali, E. « Leaching of gold from a chalcopyriteconcentrate by thiourea »; Hydromet 20:179-202; 1988.

11. Deschênes, G. « Investigation on the potential techniques to recover gold from thiourea solution »; Proc. Int. Symp. Gold Metall.; Winnipeg; 23-26 août 1987; 359-378; 1987.

12. Deschênes, G., Ritcey, G.M. et Ghali, E. « Reduction of gold and silver by hydrogen from sulfuric thiourea solutions »; Proc. 2nd Int. Symp. Prec. Met. « Gold 89 »; 27 fév.-2 mars 1989; Las Vegas; 1989.

13. Dupuis, C. et Ghali, E. « Gold recovery from thiourea solutions by direct electrowinning »; Proc. 2nd Int. Symp. Prec. Met. « Gold 89 »; 27 fév.-2 mars 1989; Las Vegas; 1989.

14. Groenewald, T. « Electrochemical studies of gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold(I)thiourea complex ions »; J. Appl. Electrochem. 5:761-78; 1975.

15. Xue, T. et Osseo-Asare, K. « Heterogeneous equilibria in the Au-CN-H_2O and Ag-CN-H_2O systems »; Metall. Trans. 168:455-463; 1985.

16. Pourbaix, M. « Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solution »; Pergamon Press; New York, N.Y.; 393-405; 1966.

17. Zipperian, D., Raghaven, S. et Wilson, J.P. « Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore »; Hydromet. 19:361-375; 1988.

18. Preisler, P.W. et Berger, L. « Oxidation-reduction of thiol-diThio systems: thiourea-fomamidine dissulfure »; J.Am. Chem. Soc. 69:322-325; 1947.

19. Reddy, S.J. et Drishnan, V.R. « Electrochemical oxidation of thiourea »; J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem. 2:4:73-74; 1970.

20. Gorbachev, S.V., Atanasyants, A.F. et Senatorov, Y.M. « The mechanism of the electrochemical oxidation of thiourea »; Russ. J. Phy. Chem. 46:9:1395-1396; 1972.

21. Gorbachev, S.V., Atanasyants, A.F. et Senatorov, Y.M. « The nature of the compensation effect in the electro-chemical oxidation of thiourea »; Russ. J. Phy. Chem. 48:3056-3058; 1974.

22. Atanasyants, A.G., Senatorov, Y.M. et Gorbachev, S.V. « The nature of the maximum in the effective activation energy for the electrochemical oxidation of thiourea in hydrochloric acid solutions »; Russ. J. Phy. Chem. 48:1:114-115; 1974.

23. Vasil'ev, V.P., Shorokhova, V.I., Grechina, N.K. et Katrovtseva, L.V. « Acid-base equilibrium in thiourea solutions »; Russ. J. Inorg. Chem. 23:9:1274-1275; 1978.

24. Kirchnerova J. et Purdy, W.C., « The mechanism of the electrochemical oxidation of thiourea »; Anal. Chim. Acta. 123:83-85; 1981.

25. Finkelstein, N.P. « The chemistry of the extraction of gold from its ores »; Gold metallurgy in South Africa », R.I. Adamson, dir., Chamber of Mines of South Africa; Johannesburg 284-351; 1972.

26. Sillen, L.G. et Martell , A.E. « Stability constants of metal-ion complexes »; Spec. Pub. #17; Chem. Soc. 111; Londres, 1964.

27. Dupuis, C. « Étude de la stabilité de la thiourée et de la récupération de l'or par électrolyse directe appliquée au traitement d'un concentré de chalcopyrite aurifère », thèse de maîtrise, Université Laval, Québec, 1988.

RÉSUMÉ

Les réactions à l'équilibre du système Au-$SC(NH_2)_2$-H_2O ont été étudiées en fonction de leurs paramètres thermodynamiques respectifs et des diagrammes de Pourbaix ont été construits. Ces diagrammes E_h-pH montrent l'influence de certains paramètres tels que la concentration de thiourée, la concentration de l'or et la concentration du disulfure de formamidine. L'oxydation de la thiourée n'est considérée qu'à son premier stade dans cette étude. Toutefois, la thiourée protonée et son équivalent à l'état oxydé sont discutés. Les figures montrent que la stabilité du complexe or-thiourée est limitée à des pH acides et que la protonation de la thiourée et celle du disulfure modifie cette zone de stabilité. La concentration de thiourée et celle du disulfure de formamidine sont proportionnelles à l'aire de la zone de stabilité du complexe or-thiourée, mais inversement proportionnelles à la concentration en or. Finalement les diagrammes sont commentés en relation avec des résultats expérimentaux.

Chapitre 4 :
LIXIVIATION DE L'OR CONTENU DANS UN CONCENTRÉ DE CHALCOPYRITE ET DE SON RÉSIDU PAR LA THIOURÉE

4.1 INTRODUCTION

Les objectifs du présent chapitre sont d'étudier la lixiviation d'un concentré de chalcopyrite aurifère par la thiourée de façon à optimiser la récupération de l'or et à minimiser la consommation de thiourée. L'effet des paramètres de lixiviation tels que la concentration de thiourée, la température, la nature des agents oxydants, le niveau du potentiel rédox, le prétraitement à l'acide et l'addition de SO_2 y sont examinés. La récupération de l'argent et la consommation d'acide y sont aussi étudiées.

Tableau 4.1a – Analyse chimique et minéralogique d'un concentré de chalcopyrite

Analyse chimique (%)		Analyse minéralogique
Au	36-40 (g/t)	Chalcopyrite, pyrite,
Ag	80-85 (g/t)	un peu de pyrrhotite,
Cu	21	de quartz, d'arsénopyrite,
Fe	34	de carbonates, de galène, de sphalérite,
S	36	de silicates, de goethite, de cobaltite,
SiO_2	6.0	de pentlandite.
Ca	1.0	Or libre, électrum, or associé aux
Al	0.63	sulfures
Zn	0.57	
Mg	0.18	
Co	0.16	
Ni	0.10	
Pb	0.06	
Mn	0.02	

4.2 EXPÉRIMENTATION

4.2.1 Matériel

a) Concentré de chalcopyrite

Un concentré de chalcopyrite a été soumis à des essais de lixiviation. Le concentré de chalcopyrite a été fourni par la Camchib Co., de Chibougamau, du Québec.

Le tableau 4.1a donne les résultats des analyses chimiques et minéralogiques de l'échantillon.

L'analyse minéralogique indique la présence d'environ 44 % de chalcopyrite et de 35 % de pyrite dans le concentré. De faibles quantités de pyrrhotite et de minéraux de gangue avec des traces

d'arsénopyrite, de galène, de sphalérite, de goethite, de cobaltite et de pentlandite ont été relevées. L'or ne se présente que sous la forme d'électrum. Presque tout l'or observé est libre dans l'alimentation broyée à 100 % à -45 µm, tandis qu'environ 60 % est libre dans l'alimentation broyée à 80 % à -74 µm. Par conséquent, l'or a été libéré par broyage. L'or est rattaché (fig. 4.1a) ou inclus (fig. 4.1b) à la pyrite et en partie inclus ou adjoint à la chalcopyrite et l'arsénopyrite.

Tableau 4.1b - Analyse granulométrique et chimique du concentré de chalcopyrite aurifère de Chibougamau

grosseur du tamis (µm)	retenu (%)	cumulatif (%)	teneur (g/t) Au	Ag
+208	1.2	1.2	1.39	2.15
+147	6.9	8.1	1.19	1.28
+104	10.7	18.8	1.14	1.29
+ 74	16.5	35.3	1.13	1.11
+ 53	14.9	50.2	1.14	1.29
+ 37	6.0	56.2	1.19	1.28
- 37	43.8	43.8	1.39	2.15

La figure 4.1c montre deux petites particules d'or dans une veine de chalcopyrite formée dans une particule de pyrite. L'or qui est libre ou fixé à d'autres minéraux est lixiviable, mais l'or inclus ne l'est pas.

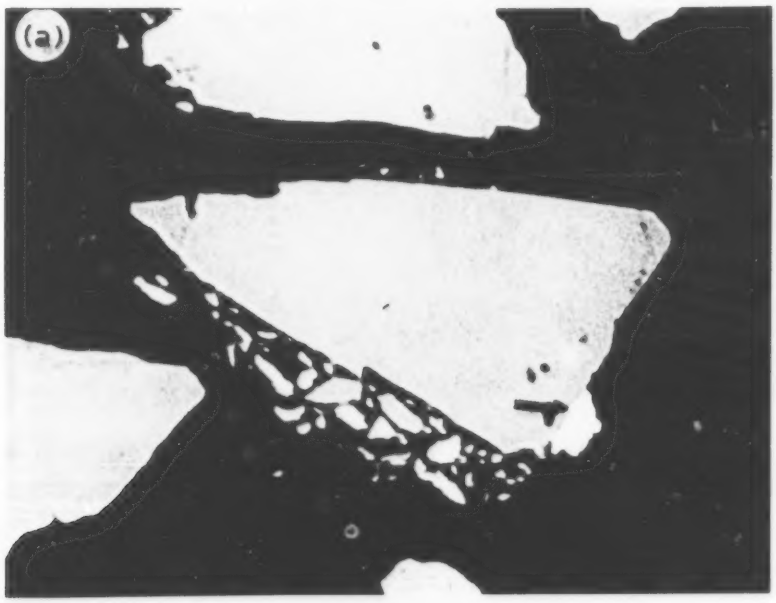


Figure 4.1a) - Particule d'or fixée au grain de pyrite. Veine d'or entre les grains de pyrite et de chalcopyrite.

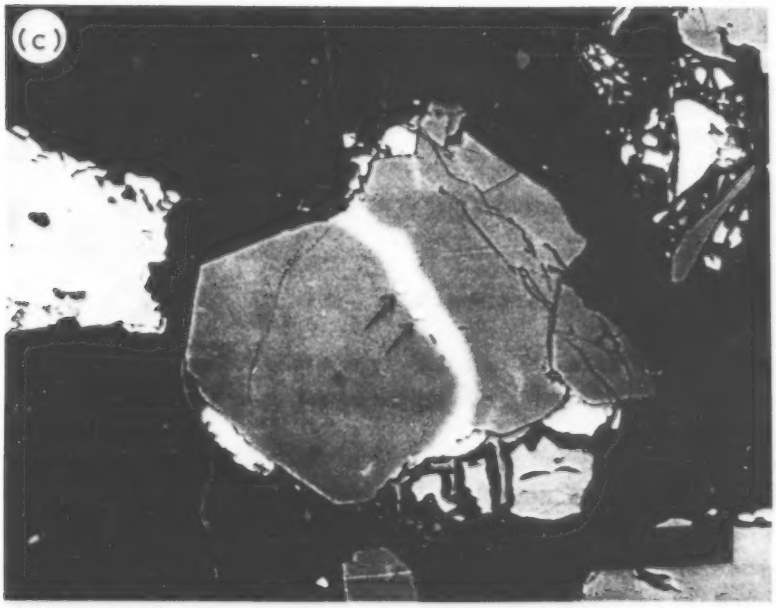


Figure 4.1b) - Particule d'or incluse dans un grain de pyrite.

Figure 4.1c) - Particule d'or formée dans une veine de chalcopyrite située au milieu d'un grain de pyrite.

Préparation du concentré

Le concentré reçu a été séché au four à 80 °C pour une période d'environ six jours. La teneur en eau a été évaluée à 5.7 %. Le matériau a été roulé pour briser les agrégats puis ensuite tamisé à -48 mesh. Les 26.4 kg obtenus ont progressivement été coupés afin d'obtenir un échantillon représentatif. Le diagramme de la figure A.2 montre le traitement.

L'échantillon de 103 g a servi pour l'analyse chimique et le lot de 206 g a servi pour l'analyse granulométrique. Le tableau 4.1b montre les résultats de l'analyse granulométrique obtenue par voie sèche. Le concentré montre que 44 % passe le tamis de 37 µm (325 mesh) et qu'environ 55 % passe le tamis de 74 µm (200 mesh).

Pour les essais de lixiviation, le concentré a été broyé à 100 % -37 µm. Un temps de broyage d'environ 45 minutes est requis pour obtenir cette finesse, comme nous le montre le graphique de la figure 4.3.

b) Résidu de chalcopyrite

Le résidu de chalcopyrite est obtenu suite à un traitement d'électrodissolution par la méthode Dextec (3). Le procédé permet de récupérer le cuivre par dissolution anodique et de le précipiter à la cathode dans une même étape.

L'analyse minéralogique indique la présence de 25 % de soufre élémentaire et de 25 % fer. Le spectre de diffraction est donné à l'annexe 1. L'hydroxy-chlorure ($CuCl_23(Cu(OH)_2$) est retrouvé en phase mineure ainsi que des traces de cuivre. On voit tout de suite que le résidu n'est pas traitable par cyanuration à cause du soufre élémentaire et du cuivre.

Le résidu à été tamisé sur un tamis de -48 mesh et coupé en lots de 30 g qui ont servi pour la lixiviation.

4.2.2 Appareillage et procédure expérimentale

L'acide sulfurique, la thiourée, le peroxyde d'hydrogène et le sulfate ferrique sont tous des produits chimiques de qualité réactif, et l'eau utilisée est désionisée.

La cellule de lixiviation, en verre, d'une capacité d'un litre, est enveloppée d'une gaine extérieure. Un bain thermostatique Braun, modèle Thermomix 1480, a été utilisé pour maintenir constante la température du réacteur. Une électrode rédox en Ag, AgCl/KCl (4 M), de marque Fisher, est reliée à un millivoltmètre Fisher qui enregistre le potentiel du système de lixiviation. Le brassage est assuré par un agitateur mû par un moteur électrique à vitesse variable. Un condenseur de reflux monté sur le dessus de la cellule minimise les pertes de liquide lorsque le système est chauffé (fig. 4.4).

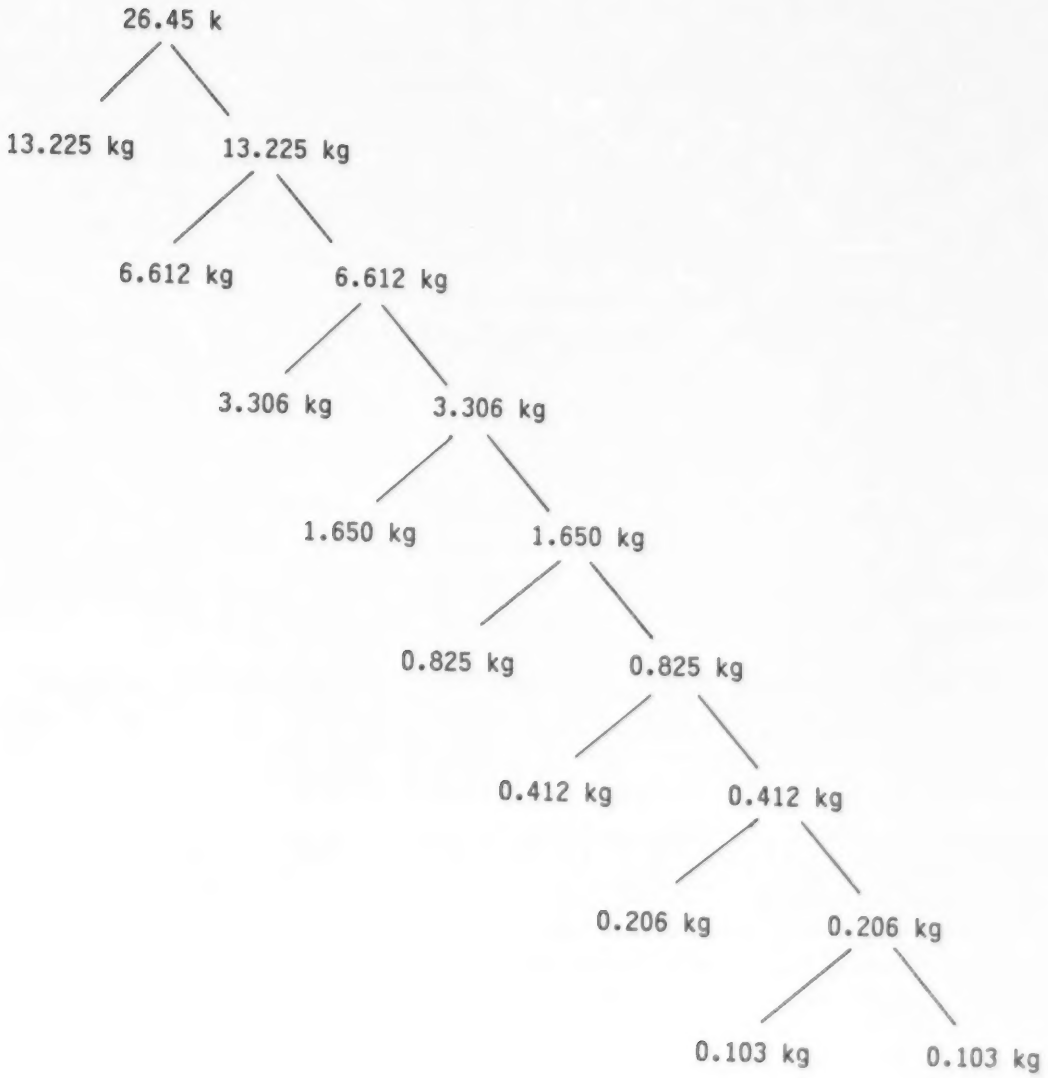


Figure 4.2 – Coupage du concentré de chalcopyrite pour l'échantillonnage et le traitement

Tableau 4.2 – Analyse chimique et minéralogique du résidu Dextec

Analyse chimique	Analyse minéralogique
Fe (%) 25 S° (%) 25 Cu (%) 1-1.5 Au (g/t) 24-25 Ag (g/t) 13-15	phase majeure: soufre, pyrite, quartz; phase mineure: chlorite; traces: chalcopyrite

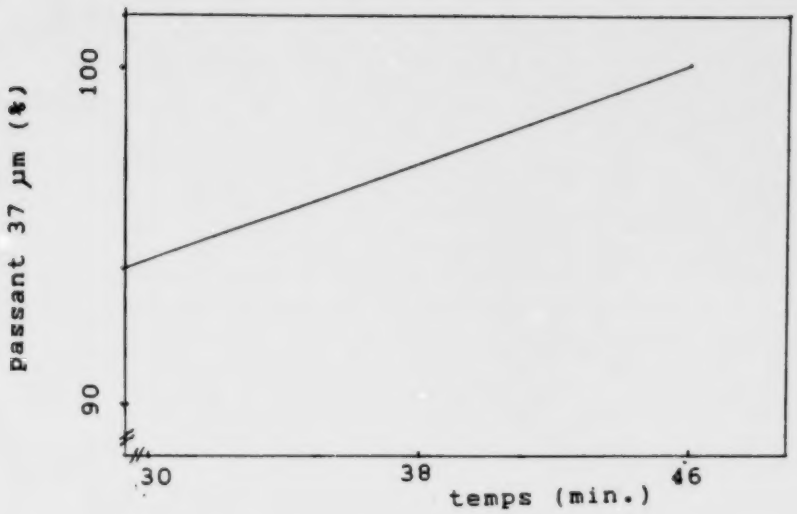


Figure 4.3 – Granulométrie en fonction du broyage pour un concentré de chalcopyrite aurifère

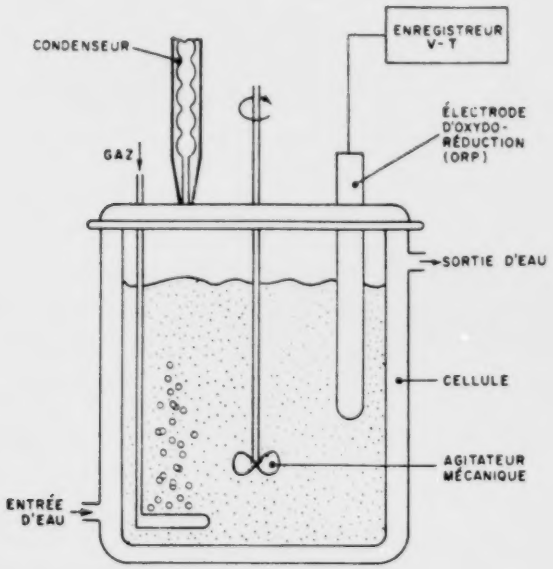


Figure 4.4 – Cellule de lixiviation

La plupart des essais ont porté sur des pulpes ayant un rapport solides/liquides de 10 %, avec un pH initial de 1.0, pendant un temps de lixiviation de 8 heures. Pour chaque essai, un échantillon de 100 granmes de concentré de chalcopyrite et 1.0 L de solution de lixiviation ont été utilisés. La thiourée et l'agent oxydant ont été ajoutés et brassés pendant deux minutes environ, puis le concentré aurifère a été introduit. La vitesse d'agitation était maintenue constante à 800 rpm. Un volume de 15 mL de pulpe a été extrait au moyen d'une pipette après 0.5 h, 2.0 h, et à la fin. Pour les essais répétés, les échantillons ont été prélevés à des moments différents.

Après avoir déterminé les conditions optimales, on a fixé le temps de lixiviation à 4.0 h pour le système avec le H_2O_2 et à 7.0 h pour celui avec le Fe^{3+} afin d'étudier l'effet du SO_2 sur la consommation de thiourée. Des échantillons de pulpe ont ensuite été prélevés après 0.25 h, 0.5 h, 2.0 h et à la fin. Les changements de volume dus au prélèvement d'échantillons, à l'addition d'acide, de Na_2SO_3 ou de H_2O_2, ont été pris en considération dans les calculs. Le SO_2 a été produit in situ par addition d'une solution de Na_2SO_3 (1.97 g/mL) au moyen d'une micropompe. Le gâteau de filtration a été lavé à l'eau distillée et soumis à une analyse des métaux précieux au moyen d'une méthode pyrométallurgique suivant les techniques standard (1-2). La solution enrichie et la solution de lavage ont été soumises à un dosage de la thiourée, de l'or et, le cas échéant, des métaux communs (Fe, Cu) par spectroscopie d'absorption atomique.

Dans certains essais, le pH a été contrôlé à la main par l'addition d'acide sulfurique concentré. Des mesures du pH ont été effectuées au moyen d'un pH-mètre muni d'une électrode combinée (électrode de verre/calomel).

La concentration de thiourée des échantillons a été déterminée par titration potentiométrique à l'iodate de potassium au moyen d'une électrode spécifique à l'iode (Orion 9453) ainsi que d'une électrode de référence à double jonction argent-chlorure d'argent (Orion 900200) (3). À cause de la consommation d'iodate de potassium par le SO_2 on a introduit un facteur de correction basé sur le rapport iodate-SO_2 lorsque ce gaz était présent dans la solution. La concentration de thiourée a été également mesurée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet et par une mesure de titration indirecte avec le dichromate de potassium, ce qui permettait de comparer les résultats. La consommation de thiourée a été calculée par différence de concentration de thiourée après régénération par réduction du disulfure de formamidine. Une méthode de laboratoire pratique et rapide pour régénérer la thiourée consiste à mettre la solution en contact avec une poudre de zinc ou de fer. Cependant, le SO_2 formé in situ par addition de Na_2SO_3 dans la solution régénérera presque la même quantité de thiourée, mais avec des paramètres cinétiques plus lents. La thiourée adsorbée sur la chalcopyrite a aussi été prise en considération dans la consommation totale de thiourée lors du dosage de la thiourée contenue dans l'eau de lavage du gâteau de filtration. Les détails sur le titrage de la thiourée se trouvent au chapitre 3, section 3.4.

4.3 RÉSULTATS

Partie I : Concentré de chalcopyrite

4.3.1 Effet de la granulométrie

La granulométrie du minerai à traiter a souvent un effet déterminant sur l'extraction du métal visé. Dans le cas de la chalcopyrite aurifère, la granulométrie établie lors du traitement à l'usine est dépendante de deux facteurs : la récupération du cuivre et la récupération de l'or qui s'effectuent par flottation du minerai. L'optimisation de ces deux paramètres ne veut pas nécessairement dire que nous aurons une grosseur de particules idéale pour la lixiviation par la thiourée, comme le montre la figure 4.5.

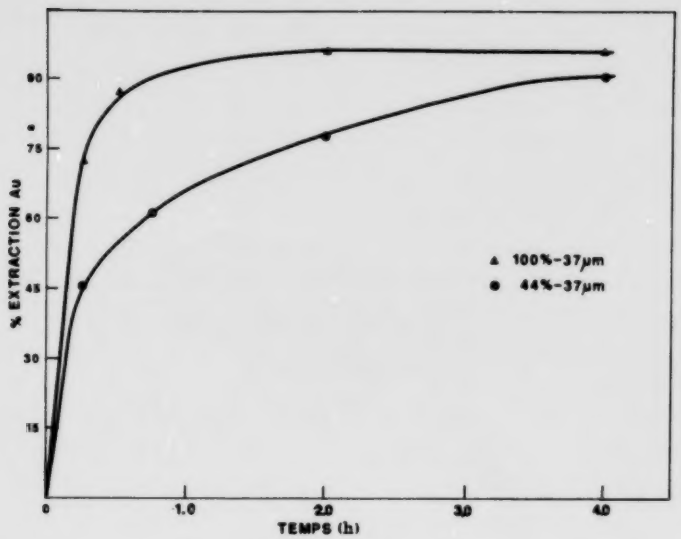


Figure 4.5 – Effet de la granulométrie sur l'extraction de l'or par la thiourée. Thiourée 15g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, H_2O_2 0.25 %, 800 rpm.

L'examen de la figure 4.5 révèle que nous récupérons environ 90 % d'or sur le matériel à 44 % – 37 µm mais que cette récupération atteint 96 % lorsque la granulométrie passe à 100 % –37 µm. Il est dès lors préférable d'augmenter le broyage pour hausser l'extraction de l'or.

4.3.2 Effet des agents oxydants

a) L'ion ferrique

L'effet de l'ion ferrique comme agent oxydant est illustré à la figure 4.6. Trois concentrations différentes sont présentées. Sans agent oxydant, la solution de thiourée permet d'extraire 80 % de l'or en huit heures. En ajoutant 2.0 g/L de cet oxydant, on améliore légèrement la cinétique initiale de lixiviation, sans améliorer réellement l'extraction globale de l'or. En augmentant la concentration de l'agent oxydant à 5.0 g/L, on hausse la cinétique de lixiviation ainsi que l'extraction de l'or qui atteint 93.4 % après sept heures.

La vitesse de lixiviation de l'or est exprimée en fonction de la concentration de sulfate ferrique à la figure 4.7. Nous observons que la vitesse de lixiviation est proportionnelle à la puissance 0.13, ce qui signifie que la réaction est d'ordre zéro par rapport à la concentration de sulfate ferrique. Les travaux de Gabra sur de la pyrite aurifère ont également révélé une réaction d'ordre zéro sur l'effet du sulfate ferrique.

La figure 4.6 indique également que la dissolution de l'or est très rapide durant les 30 premières minutes de lixiviation. Pour la concentration d'oxydant à 5.0 g/L, 80 % de l'or a été lixivié durant cette période. L'addition de 8.0 g/L de Fe^{3+} à la solution a produit un ralentissement considérable de la lixiviation de l'or. La raison est que la quantité d'oxydant est trop élevée, ce qui occasionne une oxydation de la thiourée et le lixiviant résiduel extrait moins efficacement l'or. Il est à noter que plusieurs chercheurs ont observé un taux élevé de dissolution de l'or au début de la lixiviation avec le concours d'ions ferriques.

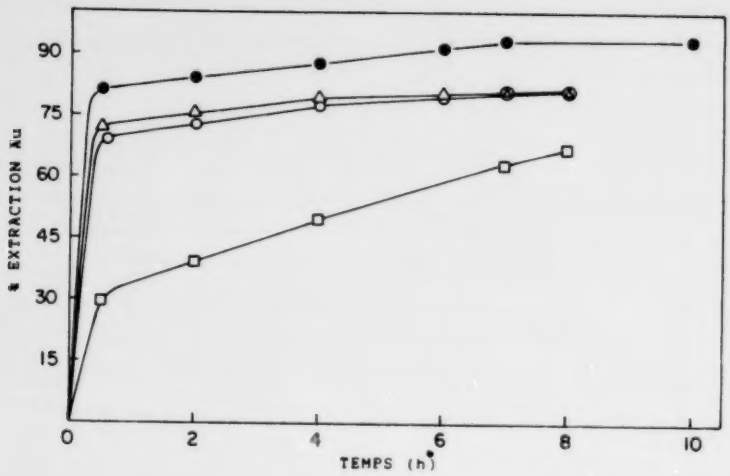


Figure 4.6 – Effet de la concentration de Fe^{3+} sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. Thiourée 10 g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25° C, 800 rpm.
0 = 0, Δ = 2, ● = 5 et □ = 8 g/L Fe^{3+}.

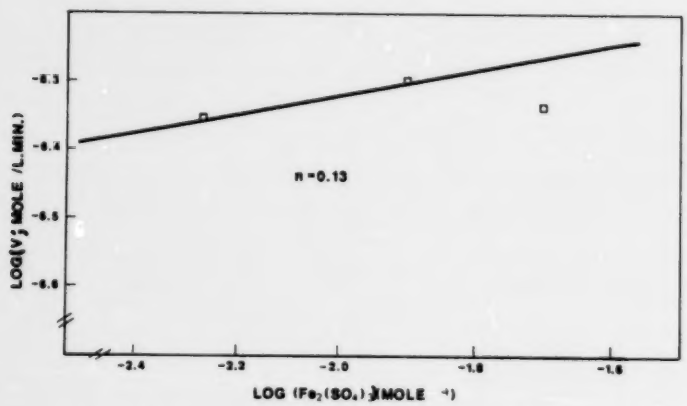


Figure 4.7 – Graphique du logarithme de la vitesse de lixiviation de l'or en fonction du logarithme de la concentration initiale de sulfate de fer.

Le tableau 4.3 décrit l'évolution du potentiel rédox du système de lixiviation dans différentes conditions. Même sans apport d'oxydant (excluant l'oxygène de l'air), le potentiel du système augmente jusqu'au point où il y a oxydation de la thiourée en disulfure de formamidine. En fait, cette oxydation se produit à environ 160 mV (E.C.S.), selon Groenewald (15), ce qui correspond à 204 mV avec notre électrode de référence qui présente un écart de -44 mV par rapport à l'E.C.S.

b) L'air

L'injection d'air (2.5 L/min) dans une solution contenant 10.0 g/L de thiourée a produit une cinétique de lixiviation plus efficace qu'une solution sans addition d'agent oxydant. Ce traitement n'a permis d'extraire que 83.5 % de l'or après 8 heures (fig. 4.8). Le débit gazeux influe sur le taux de

dissolution de l'or pendant les quatre premières heures de lixiviation, mais il apparaît que les deux systèmes (avec ou sans barbotage d'air) produisent à peu près le même niveau d'extraction de l'or (fig. 4.8).

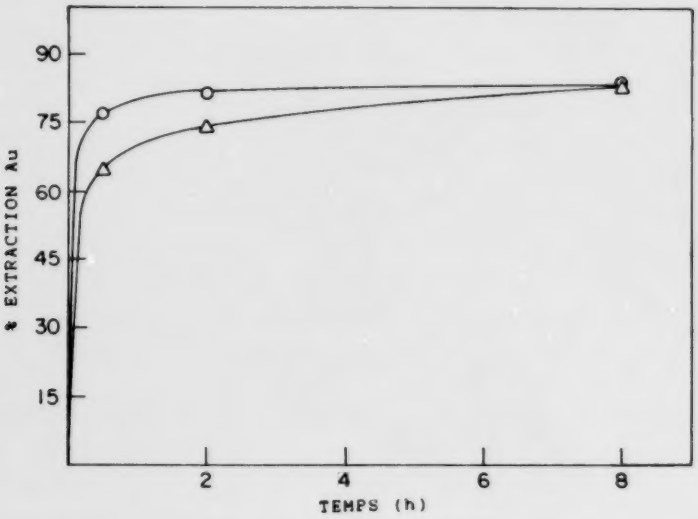


Figure 4.8 – Effet du débit d'air sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. Thiourée 10 g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, 800 rpm. Δ sans barbotage, o avec barbotage

Tableau 4.3 – Variation du potentiel de la solution après huit heures de lixiviation par la thiourée. 10 % S/L, 25 °C

Thiourée (g/L)	Agent oxydant	Niveaux de potentiel rédox (mV vs Ag, AgCl/KCl (4 M))	Or extrait (%)
100	-	120-205	80.5
100	2.0 g/l Fe^{3+}	230-245	81.1
100	5.0 g/l Fe^{3+}	250-280	93.4
100	8.0 g/l Fe^{3+}	345-365	63.7
100	1.5 l/min air	107-241	81.8
100	2.5 l/min air	119-252	83.5
100	0.50% H_2O_2	380-350	80.5
100	0.25% H_2O_2	270-240	80.7
100	0.10% H_2O_2	225-250	81.8
100	0.05% H_2O_2	218-244	89.0
50	0.10% H_2O_2	254-306	81.6
50	0.05% H_2O_2	247-302	83.2
50	0.025% H_2O_2	245-272	85.9

c) Le peroxyde d'hydrogène

L'effet de diverses concentrations de peroxyde d'hydrogène, allant de 0.05 à 0.50 %, a été étudié dans des solutions de lixiviation contenant des concentrations de thiourée de 10.0 g/L et de 20.0 g/L.

Les concentrations plus élevées de peroxyde d'hydrogène ont été écartées parce qu'elles produisaient un potentiel d'oxydation trop élevé qui faisait chuter la récupération d'or. Une telle baisse de l'extraction de l'or avait déjà été observée pour le concentré de chalcopyrite aurifère lorsque la concentration de H_2O_2 ajouté a atteint 1 % (17). Le peroxyde d'hydrogène a été ajouté à la solution de thiourée avant l'introduction du concentré aurifère.

La figure 4.9 renferme des courbes de dissolution pour une concentration de thiourée de 10.0 g/L et pour différentes quantités de H_2O_2 ajouté, soit 0.05 %, 0.10 %, 0.25 % et 0.50 % respectivement. L'extraction de l'or est inversement proportionnelle à la concentration de H_2O_2 ajouté. Ce comportement a aussi été observé par Gabra (5) et par des chercheurs soviétiques (6) qui l'ont attribué à la diminution de thiourée disponible à cause de son oxydation par le H_2O_2 en disulfure de formamidine. L'extraction d'or a atteint un maximum (89 %) pour la plus faible concentration de H_2O_2 (0.05 %), après huit heures de lixiviation. Le tableau 4.3 illustre le potentiel rédox de chaque système.

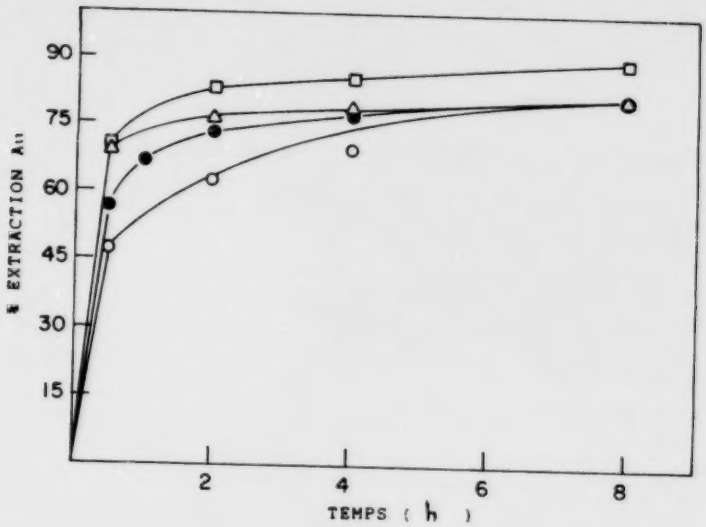


Figure 4.9 – Effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. Thiourée 10 g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, 800 rpm. O = 0.5, ● = 0.25, Δ = 0.1 et □ = 0.05 % H_2O_2.

Dans le cas de la figure 4.10, l'extraction de l'or est proportionnelle à la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté. Cette tendance est à l'opposé de l'essai précédent. La raison est que, dans le cas présent, la quantité de thiourée disponible est plus élevée et le système est, dès lors, moins dépendant de cette dernière. Ainsi le peroxyde d'hydrogène ajouté forme une quantité donnée de disulfure de formamidine qui, en augmentant, favorise la lixiviation de l'or.

Le graphique de la figure 4.11 illustre le logarithme de la vitesse de dissolution de l'or en fonction du logarithme de la concentration de peroxyde d'hydrogène ajouté pour 10 g/L et 20 g/L de thiourée. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la puissance −0.22, dans le cas de 10 g/L de thiourée, d'où l'ordre de la réaction qui est zéro par rapport à la concentration de peroxyde d'hydrogène. Dans le cas de 20 g/L de thiourée, la vitesse de réaction est également d'ordre zéro car elle est proportionnelle à la puissance +0.19.

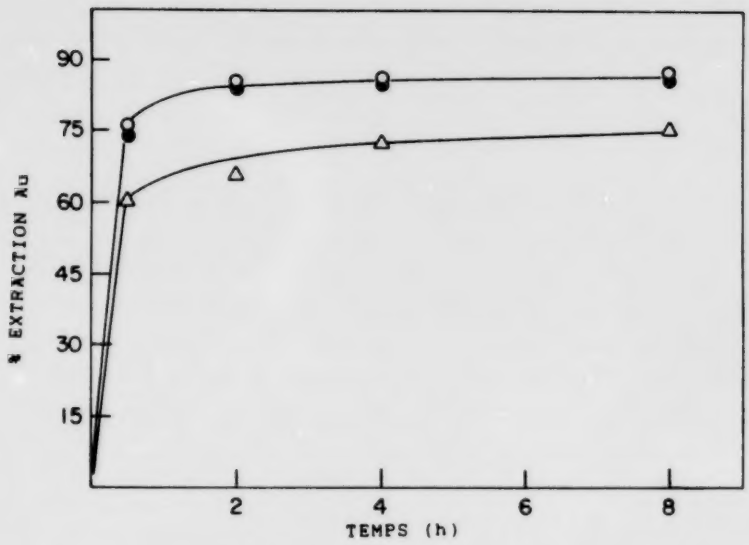


Figure 4.10 – Effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. Thiourée 20 g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, 800 rpm. ○ 0.50 % H_2O_2, ● 0.25 % H_2O_2, Δ 0.10 % H_2O_2

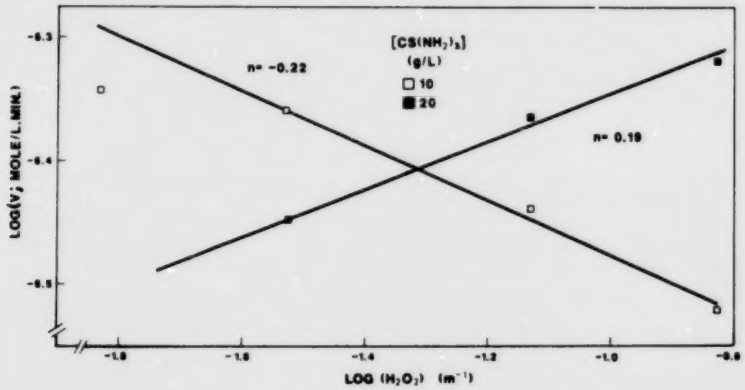


Figure 4.11 – Graphique du logarithme de la vitesse de lixiviation de l'or en fonction du logarithme de la concentration initiale de H_2O_2. 10 g/L thiourée, 20 g/L thiourée.

Le potentiel augmente en fonction de la concentration de H_2O_2 ou de celle du disulfure de formamidine. Une forte concentration de H_2O_2 produit une récupération finale de l'or (80–81 %) qui est voisine de celle produite par le système sans addition d'agent oxydant. Lorsque la concentration de thiourée est de 10 g/L, un faible ajout de H_2O_2 (0.05 %) ne permet d'oxyder qu'une petite quantité de thiourée, mais fait augmenter la récupération de l'or de près de 10 % par rapport à celle obtenue par lixiviation sans agent oxydant. Par contre, l'augmentation de la concentration de thiourée à 20 g/L nécessite l'addition de peroxyde d'hydrogène pour atteindre le même niveau d'extraction (au moins 0.25 % H_2O_2).

4.3.3 Effet de l'agitation

L'effet de l'agitation sur la lixiviation de l'or par la thiourée a été étudié pour une concentration de thiourée de 10.0 g/L et avec 5.0 g/L d'ions ferriques à pH 1.0. La figure 4.12 ne montre pas d'augmentation significative pour l'extraction de l'or de 300 rpm à 600 rpm, c.-à-d. que celle-ci se situe entre 88.6 % et 89.8 %. Cependant l'extraction de l'or monte à 93 % lorsque l'agitation atteint 800 rpm.

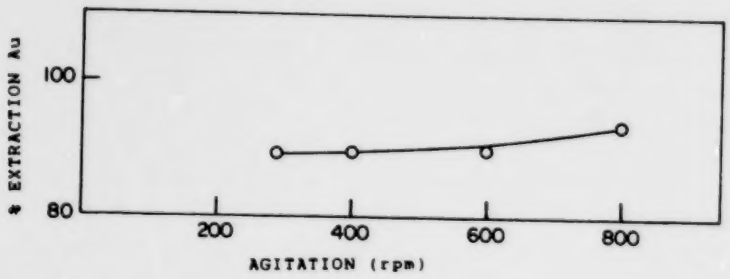


Figure 4.12 – Effet de l'agitation sur l'extraction de l'or d'un concentré de chalcopyrite. Thiourée 10g/L, Fe^{3+} 5 g/L, pH 1.0, 25 °C, 800 rpm, 7 h.

4.3.4 Effet de la concentration de thiourée

a) L'ion ferrique

L'effet de la concentration de thiourée, en présence de 5.0 g/L d'ions ferriques comme oxydant, est illustré à la figure 4.13. Quatre concentrations de thiourée ont été examinées, soit 5.0, 10.0, 20.0 et 30.0 g/L.

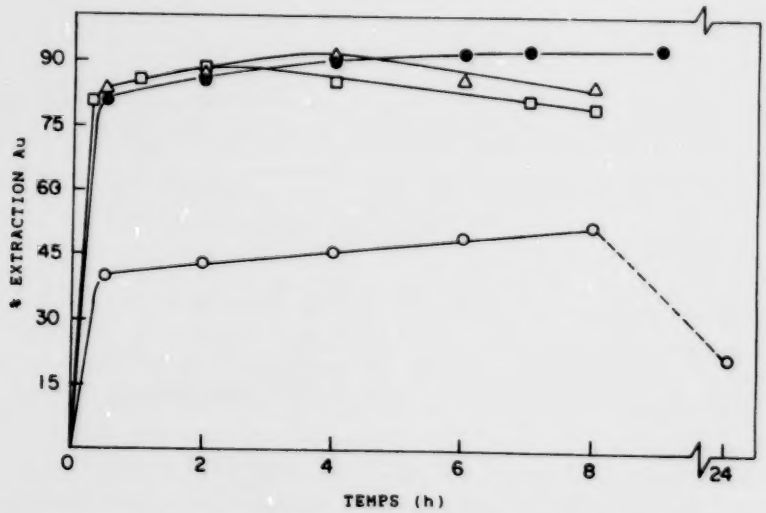


Figure 4.13 – Effet de la concentration de thiourée sur l'extraction de l'or en présence de Fe^{3+}. Fe^{3+} 5 g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, 800 rpm.
O = 5, ● = 10, Δ = 20 et □ = 30 g/L de thiourée.

Environ 50 % de l'or a été lixivié dans une solution de 5 g/L de thiourée (fig. 4.13). On a obtenu la lixiviation optimale avec 10 g/L de thiourée, ce qui a permis d'extraire 93.4 % Au. Après 4 heures de lixiviation, on a extrait 91.8 % et 88.0 % Au avec respectivement 20 g/L et 30 g/L de thiourée. En prolongeant le temps de lixiviation de ces deux systèmes jusqu'à 8 heures ou plus, on a observé une précipitation de l'or.

En augmentant la concentration de thiourée, notamment jusqu'à 30 g/L, on a constaté une augmentation du taux de dissolution de l'or, principalement au début de la période de lixiviation (0.5 h). Le même comportement a été observé auparavant par Groenewald ainsi que par Gabra (4, 5). Le taux de dissolution moyen de l'or augmente toutefois en fonction de la concentration de thiourée au-delà de 25 g/L (fig. 4.13).

La thiourée est moins stable aux concentrations élevées et se décompose. La production de soufre élémentaire, par décomposition de la thiourée, explique la diminution de récupération de l'or (4, 6, 7, 8). Le soufre produit un film stable sur l'or et inhibe ainsi sa dissolution.

Le graphique du log V en fonction du log $[SC(NH_2)_2]$ montre une relation d'ordre zéro et la pente de la droite est d'ailleurs égale à 0.02 (fig. 4.14). L'ordre de la réaction, par rapport à la concentration de thiourée, est donc de zéro, ce qui est différent de l'ordre unitaire trouvé par Gabra dans le cas de la pyrite aurifère (5).

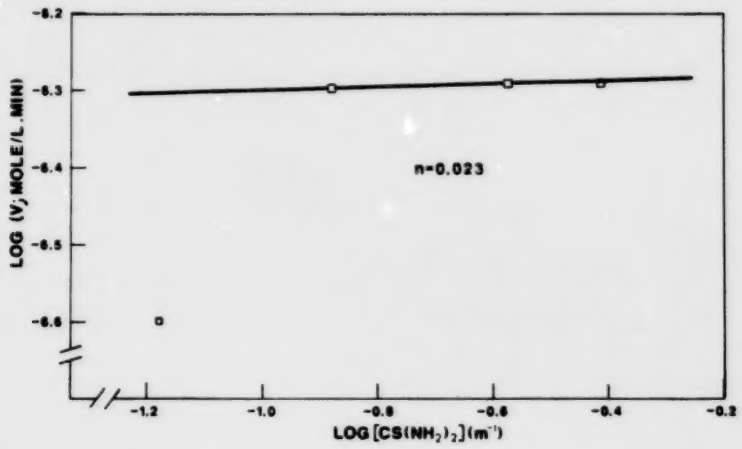


Figure 4.14 – Graphique du logarithme de la vitesse de lixiviation de l'or en fonction du logarithme de la concentration de thiourée. Fe^{3+} 5 g/L

b) Le peroxyde d'hydrogène

L'effet de la concentration de thiourée (5 g/L à 25 g/L) sur la lixiviation a été étudié dans des solutions contenant 0.05 % et 0.25 % H_2O_2. La figure 4.15 montre que le taux initial de lixiviation augmente en fonction de la concentration de thiourée jusqu'à 15 g/L de thiourée, puis diminue lorsque la concentration de thiourée atteint 25 g/L. Le taux d'extraction de l'or, qui est le plus élevé, est obtenu avec une concentration de 15 g/L de thiourée.

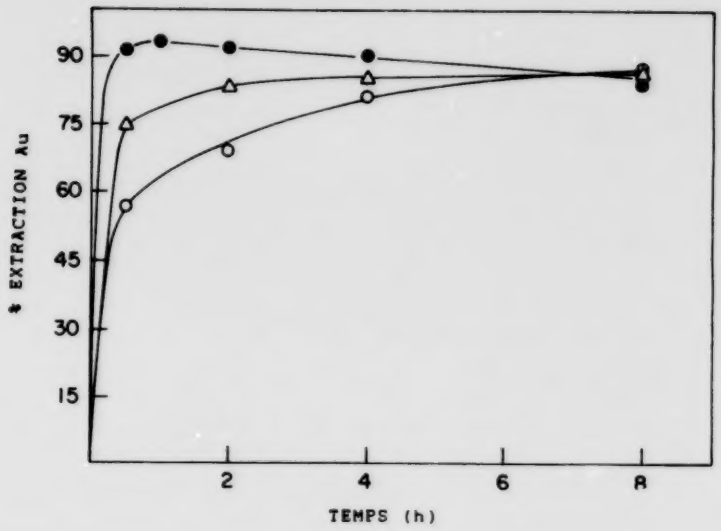


Figure 4.15 – Effet de la concentration initiale de thiourée sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. H_2O_2 0.25 %, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, 800 rpm. ○ = 10, ● = 15 et Δ = 25 g/L de thiourée

En ajoutant 0.25 % H_2O_2, on a obtenu une extraction optimale de l'or (93.2 %) en très peu de temps, soit une heure. Il y a toutefois précipitation de l'or lorsque le temps de lixiviation dépasse cette période de 60 minutes. Le potentiel du système chute de 250 à 230 mV (Ag, AgCl/KCl 4 M), ce qui indique que du disulfure de formamidine se décompose en thiourée et en soufre élémentaire. En fait, le soufre élémentaire produit par cette réaction serait responsable de la précipitation de l'or. Cela pourrait être également relié à l'adsorption de l'or sur des particules de soufre.

Nous voyons cependant que le comportement se modifie quelque peu avec le système utilisant 0.05 % H_2O_2 (fig. 4.16). En effet l'extraction de l'or augmente graduellement avec la concentration de thiourée. Nous n'avons d'ailleurs pas atteint la valeur optimale de concentration de thiourée dans ce cas.

4.3.5 Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans les conditions suivantes : 10.0 g/L thiourée, 5.0 g/L Fe^{3+}, 10 % S/L à 25°C et 800 rpm. On a utilisé un temps de lixiviation de sept heures. L'étude a été limitée à une gamme de pH de 1 à 4 en raison de la stabilité du système. La figure 4.17 montre que la récupération de l'or diminue avec le pH. La meilleure récupération de l'or, soit 93.2 %, a été obtenue avec un pH initial de 1.0. À un pH de 2.0, l'extraction de l'or chute à 86.8 %, puis à 80.0 % pour un pH de 4.0. L'évolution du pH durant l'essai révèle que le concentré de chalcopyrite est un consommateur d'acide. La consommation d'acide de ce concentré sera discutée ultérieurement.

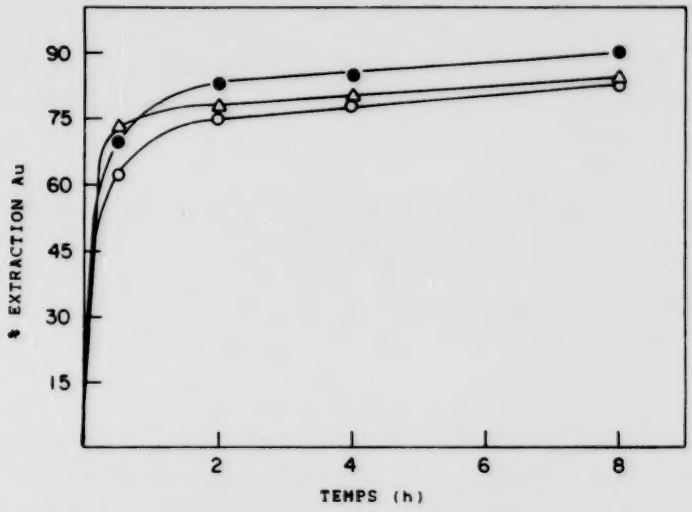


Figure 4.16 - Effet de la concentration initiale de thiourée sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. H_2O_2 0.05 %, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, 800 rpm. ○ = 5g/l; Δ = 8g/; ● = 10 g/l

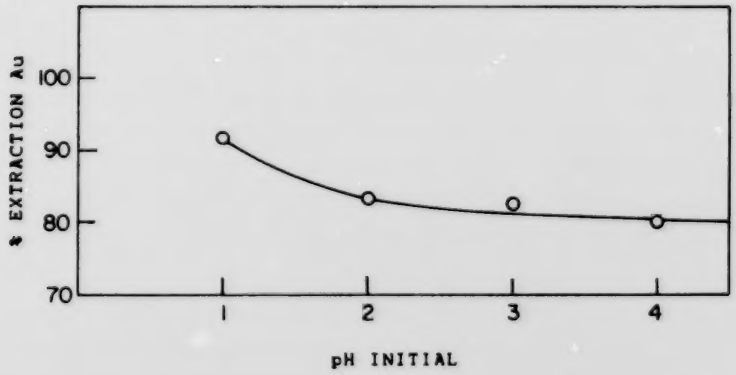


Figure 4.17 - Effet du pH sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. Thiourée 10 g/L, Fe^{3+} 5 g/L, 25 °C, 800 rpm.

4.3.6 Effet de la température

La figure 4.18 montre l'effet de la température lorsqu'on utilise 10 g/L de thiourée et 5.0 g/L d'ions ferriques. Une extraction de plus de 90 % a été obtenue à 40 et à 60 °C après 30 minutes. La lixiviation de l'or est donc améliorée lorsque la température est portée à 40 °C. Une récupération de l'or de 94.0 % a été réalisée à 60°C. À 40 °C, une extraction comparable (93.5 %) a été obtenue après quatre heures. Il a fallu près de huit heures pour obtenir la même performance à 25 °C. La différence, par rapport aux résultats dont il est fait état dans la littérature, tient au fait qu'aucune baisse de rendement de la lixiviation n'a été observée à des températures supérieures à 40 °C. Il y a toutefois précipitation de l'or à 60 °C, mais seulement après quatre heures de lixiviation.

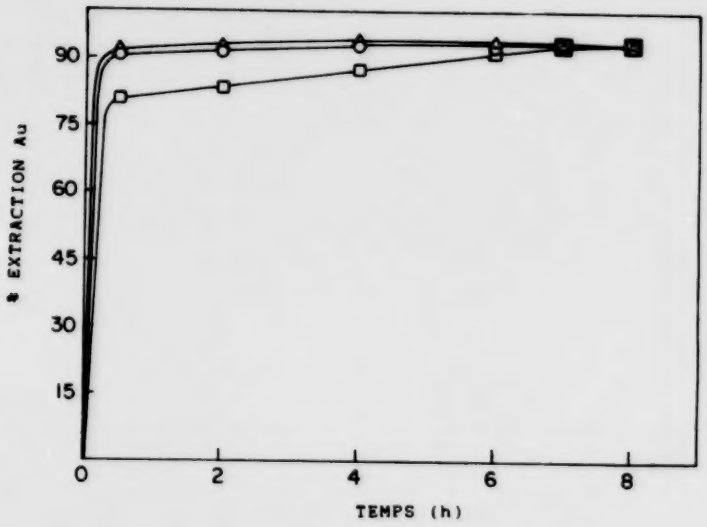


Figure 4.18 – Effet de la température sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. Thiourée 10 g/L, Fe^{3+} 5 g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25 °C, 800 rpm. □ 25 °C, ○ 40 °C, Δ 60 °C

La figure 4.19 montre l'effet qu'exerce la température sur un système à base de peroxyde d'hydrogène (5.0 g/L de thiourée et 0.05 % H_2O_2). La sélection de ces conditions expérimentales a été faite afin d'observer quelle sera l'extraction de l'or avec une faible concentration de H_2O_2 et seulement 5 g/L de thiourée. L'extraction de l'or la plus élevée (90 %) est obtenue à 40 °C en huit heures. Ce résultat est supérieur de 7 % à celui obtenu à 25 °C. Cependant on constate une baisse à 88.0 % à 60 °C. Cette diminution pourrait être attribuable à la dégradation du complexe thiourée et de la thiourée elle-même ainsi qu'à une perte de disulfure de formamidine/thiourée disponible. En fait, la thiourée s'est révélée instable aux températures supérieures à 45 °C, entraînant une chute de la récupération de l'or (9, 10, 11).

La figure 4.20 montre la courbe d'Arrhénius pour le système thiourée-sulfate de fer. L'énergie d'activation, qui est la pente de la droite, se chiffre à environ 0.8 kcal $mole^{-1}$, ce qui explique la dépendance de l'extraction de l'or à l'égard de la température.

4.3.7 Effet de la densité de la pulpe

L'augmentation de la densité de la pulpe signifie une diminution du rapport thiourée/minerai lorsque la concentration de thiourée de la solution reste constante. La figure 4.21 montre l'influence de la densité de la pulpe sur l'extraction de l'or pour un système à 10 g/L thiourée et 5 g/L Fe^{3+}. Nous voyons que l'extraction de l'or subit une chute considérable, passant de 93 % à 57 % lorsque la densité de la pulpe augmente de 10 % à 60 % S/L.

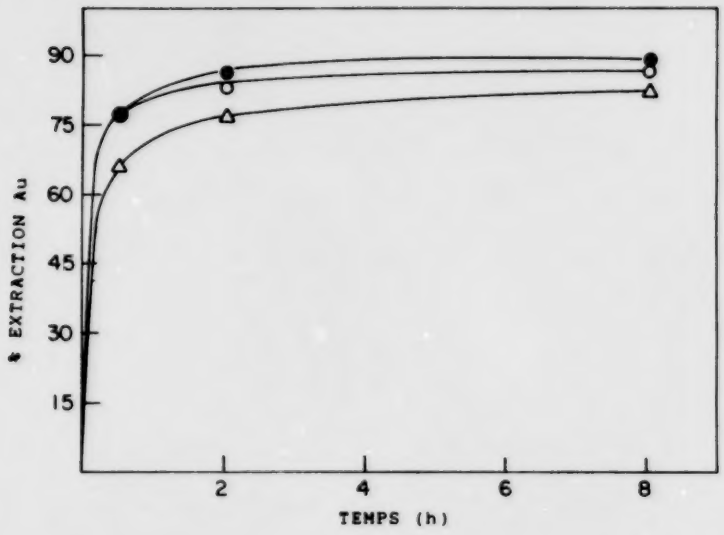


Figure 4.19 - Effet de la température sur l'extraction de l'or contenu dans un concentré de chalcopyrite. Thiourée 5 g/L, H_2O_2 0.05 %, S/L 10 %, 800 rpm.
Δ 25 °C, • 40 °C, ○ 60 °C

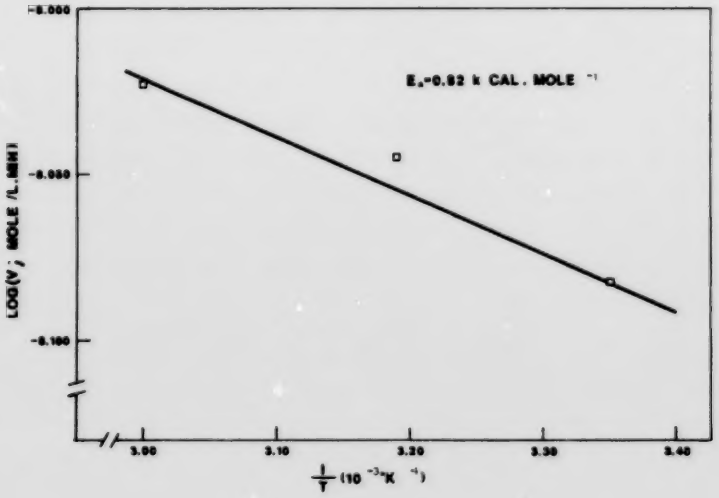


Figure 4.20 - Courbe d'Arrhénius pour l'extraction de l'or en présence de $Fe_2(SO_4)_3$ comme oxydant. Thiourée 10 g/L, Fe^{3+} 5 g/L, pH 1.0.

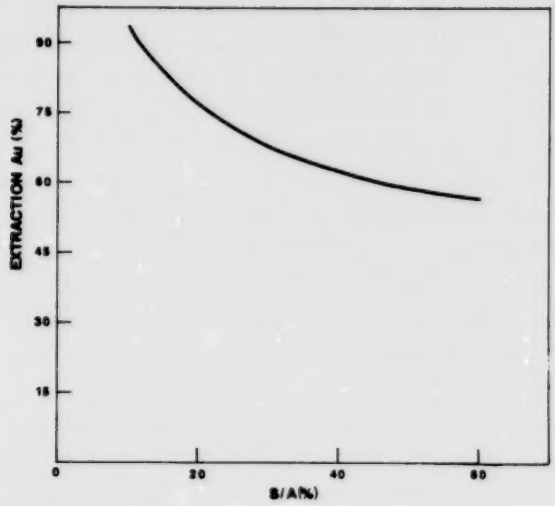


Figure 4.21 – Influence du pourcentage de pulpe sur la lixiviation de l'or. Thiourée 10 g/L, Fe 5 g/L, pH 1.0, 25 °C, 800 rpm, 8 h.

Il est, par contre, possible de pallier ce phénomène en utilisant une lixiviation à étapes multiples comme le montre le tableau 4.4 :

Tableau 4.4 – Lixiviation à étapes multiples. Pulpe 50 % S/L, 10 g/L thiourée, pH contrôlé 1.2–1.8, 2 h/étape

Étape	Extraction de l'or (%)
1	60.5
2	67.1
3	77.2
4	85.7

Nous voyons que la plus grande partie de l'or est extraite à la première étape, soit 60.5 %. Trois autres étapes de lixiviation de deux heures chacune contribuent à faire monter la récupération cumulative à 85.7 %. Notons que dans ce cas-ci, aucun oxydant n'a été utilisé et une filtration de la pulpe a été faite entre chaque étape.

4.3.8 Consommation de thiourée

a) Influence de l'oxydant

La consommation de thiourée a été étudiée pour les deux systèmes optimaux, soit 10.0 g/L de thiourée avec 5.0 g/L Fe^{3+} et 15.0 g/L de thiourée avec 0.25 % H_2O_2 à 25 °C. Le temps de lixiviation pour chaque système a été établi à partir de la courbe cinétique. Le tableau 4.5 décrit les conditions et les résultats de l'essai d'extraction de l'or et de consommation de thiourée en fonction de la quantité de SO_2 ajoutée sous forme de Na_2SO_3.

En l'absence de SO_2, autant l'ion ferrique que le peroxyde d'hydrogène ont produit la même extraction d'or, soit 93.2 % et 93.4 % (essais 1 et 3), après sept heures dans le premier cas et après seulement quatre heures dans le second cas. Toutefois, la consommation de thiourée a été environ deux fois plus élevée avec le H_2O_2, soit 55.0 kg/t par rapport à 20.6 kg/t avec l'ion ferrique. La plus basse consommation de thiourée en présence de l'ion ferrique est reliée à la formation d'un complexe métal-ligand : Fe(III)-thiourée. Cependant, le complexe Fe(III)-thiourée n'est pas assez stable pour avoir une application industrielle. Il commence à se décomposer après deux jours environ. Nous sommes donc d'accord avec les études antérieures qui proscrivent l'utilisation de l'ion ferrique lors la lixiviation par la thiourée (4,12). L'utilisation de cet oxydant pose un autre problème. Pour que la lixiviation par la thiourée soit rentable, il faut recycler la liqueur de lixiviation. L'addition d'ions ferriques accentue l'accumulation d'impuretés (fer). Cette accumulation d'impuretés nécessite une étape de purification et des coûts additionnels pour le traitement.

Tableau 4.5 – Comparaison de l'effet des systèmes à base d'ions ferriques et de peroxyde d'hydrogène sur la récupération d'or et la consommation de thiourée. S/L = 10 %, température ambiante, pH 1.0.

Essai	Thiourée (kg/t)	Oxydant	Lixiviation (h)	SO_2 (kg/t)	Au (%)	Cons. Tu* (kg/t)
1	10.0	5.0 g/l Fe^{3+}	7.0	-	93.4	20.6
2	10.0	5.0 g/l Fe^{3+}	7.0	65.1	89.7	12.8
3	15.0	0.25% H_2O_2	4.0	-	93.2	55.0
4	15.0	0.25% H_2O_2	4.0	41.2	93.8	14.7

*Consommation de thiourée.

Les essais 2 et 4 donnent l'extraction d'or et la consommation de thiourée en fonction de la quantité de SO_2 utilisée. Cette consommation a été réduite à environ le quart de sa valeur initiale pour le système utilisant le H_2O_2 (de 55.0 à 14.7 kg/t), tandis que la récupération de l'or est restée essentiellement inchangée. Pour le système à base de Fe^{3+}, la consommation de thiourée a baissé à 12.8 kg/t, mais au prix d'une chute de l'extraction d'or à 89.7 %. Nous avons donc décidé d'utiliser le système basé sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène et d'optimiser la lixiviation de l'or et la consommation de thiourée de ce dernier.

b) Effet du SO_2 et du prétraitement à l'acide

L'influence de l'addition de SO_2 et le prétraitement du concentré aurifère avec de l'acide sulfurique 1.0 M ont été étudiés afin de voir leur influence sur la consommation de thiourée et la récupération de l'or (tableau 4.6). Le prétraitement à l'acide a été effectué durant quatre heures à 400 rpm pour un rapport S/L de 50 %. La pulpe a été filtrée et lavée avec un volume d'eau équivalent.

Pour la chalcopyrite non traitée (essais 3, 4 et 5), nous constatons que l'addition de SO_2 réduit la consommation de thiourée. La récupération de l'or est de 93.8 % avec 41.2 kg/t de SO_2 (essai 4) et atteint 95.5 % si la quantité de SO_2 est réduite à 20.7 kg/t (essai 5), tandis que la consommation de thiourée augmente rapidement.

Tableau 4.6 - Effet du SO_2 et du prétraitement à l'acide sur l'extraction de l'or et la consommation de thiourée. Thiourée 15.0 g/L, H_2O_2 0.25 %, S/L = 10 %, température ambiante, pH 1.0, 4 heures

Essai	Prétraitement	SO_2 (kg/t)	Au (%)	Cons. Tu* (kg/t)
3	-	-	93.2	55.0
4	-	41.2	93.8	14.7
5	-	20.7	95.5	22.6
6	H_2SO_4 1.0M	24.3	91.0	13.2
7	H_2SO_4 1.0M	41.2	88.5	5.3

*Consommation de thiourée.

Le prétraitement à l'acide sulfurique diminue la consommation de thiourée comme l'indiquent les résultats des essais 6 et 7. La consommation de thiourée est réduite à 13.2 kg/t par l'ajout de 24.3 kg/t de SO_2 et diminue à 5.7 kg/t lorsque la quantité de SO_2 ajoutée est portée à 41.2 kg/t, tandis que l'extraction de l'or diminue de 91.0 à 88.5 % respectivement.

Deux raisons expliquent cette chute de récupération de l'or : l'élimination des ions de métaux communs tels que le cuivre et le fer qui améliorent la lixiviation de l'or et la perte d'une partie de l'or lixiviable pendant le prétraitement. Il semble possible que le cuivre contenu dans la chalcopyrite soit le principal responsable de cette amélioration d'extraction de l'or en augmentant la quantité de disulfure de formamidine. La perte du cuivre lors du prétraitement atténue ce phénomène.

La figure 4.22 montre comment se dissout le concentré de chalcopyrite aurifère une fois mis en contact avec du H_2SO_4 1.0 M. L'or et le cuivre solubles sont en grande partie extraits au cours des 15 premières minutes et l'acide est surtout consommé pendant cette période. Normalement la chalcopyrite est insoluble dans l'acide sulfurique dans ces conditions. La solubilisation du cuivre est due à l'altération du minerai (oxydation). Après quatre heures de contact, de 2.5 à 3 % de l'or et 2 % environ du cuivre sont extraits. D'après cette figure, la plus grande partie de l'acide consommé après 15 minutes est mobilisée pour dissoudre les minéraux du fer.

La consommation de thiourée chute considérablement, de 14.7 kg/t dans l'essai 4 à 5.3 kg/t dans l'essai 7; les conditions de lixiviation sont les mêmes dans les deux essais, sauf que l'alimentation dans l'essai 7 est prétraitée à l'acide. La figure 4.23 montre comment l'or, le fer et le cuivre se dissolvent pendant la lixiviation par la thiourée pour les deux essais. Les données indiquent que la thiourée est un agent spécifique pour extraire l'or. En effet, environ 90 % de l'or a été lixivié mais seulement 1 % du cuivre et 5 % du fer. Le prétraitement réduit la quantité de fer et de métaux communs qui entrent en solution, et il a un effet secondaire sur la lixiviation de l'or.

Entre les valeurs cumulées avec et sans prétraitement, on note des écarts de 45 ppm pour le cuivre et de 500 ppm pour le fer. Les deux métaux influent sur la lixiviation de l'or et la consommation de thiourée, mais nous n'avons pas quantifié la contribution de chacun. L'ion cuivrique améliore la dissolution de l'or en oxydant la thiourée en disulfure de formamidine. Ainsi, l'extraction d'or est plus élevée (93.8 %) lorsqu'on augmente la quantité de fer et de cuivre dans la solution par rapport au niveau de 88.5 % obtenu avec l'alimentation prétraitée. De cet écart de 6 % d'or récupéré, 3 %

est attribuable à la quantité d'or lixiviable extraite pendant le prétraitement (fig. 4.22), de sorte que la différence réelle de rendement de lixiviation n'est que de 3 %. Il est très probable que cette diminution de rendement soit causée par le cuivre.

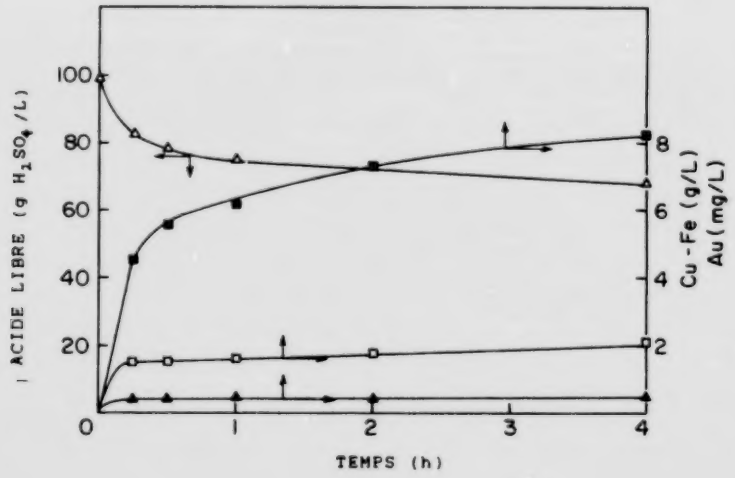


Figure 4.22 – Prétraitement du concentré de chalcopyrite aurifère au H_2SO_4 1.0M, température ambiante, S/L 50 %, 400 rpm. ▲ Au, □ Cu, ■ Fe, Δ acide libre

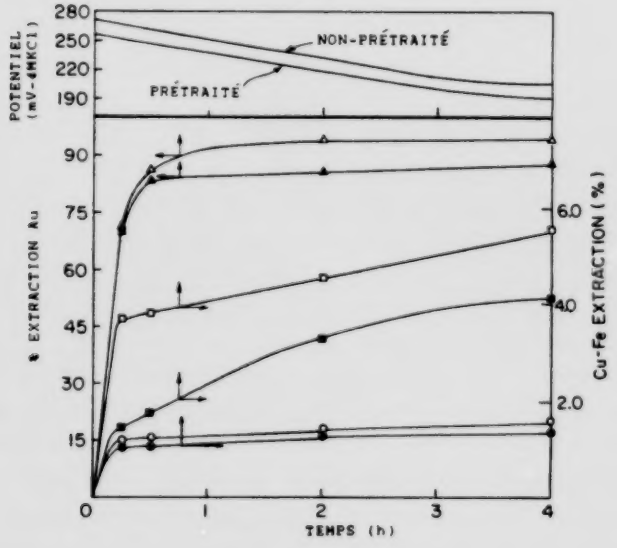


Figure 4.23 – Effet du prétraitement à l'acide sur la lixiviation du concentré de chalcopyrite aurifère en présence de thiourée. Thiourée 15 g/L, H_2O_2 0.25 %, pH 1.0, S/L 10 %, SO_2 41 kg/t, température ambiante. Les symboles vides correspondent à des alimentations non prétraitées, les symboles pleins, à des alimentations prétraitées. Δ Au, □ Fe et ○ Cu

c) Effet de la densité de la pulpe

Le tableau 4.7 présente des données de lixiviation par la thiourée sur un système dont le rapport S/L se rapproche davantage de celui de l'industrie. Ces essais ont été effectués à pH contrôlé parce que la proportion accrue de matière solide fait augmenter considérablement le pH à cause de la concentration élevée d'agents consommateurs d'acide, ce qui a tendance à réduire la récupération d'or (fig. 4.22).

Tableau 4.7 – Effet du SO_2 et du prétraitement à l'acide sur l'extraction de l'or et la consommation de thiourée. Thiourée 15.0 g/L, H_2O_2 0.25 %, S/L 60 %, température ambiante, pH 1.0

Essai	Prétraitement	Lixiviation (h)	SO_2 (kg/t)	Au (%)	Cons. Tu (kg/t)
8	-	4.0	13.8	74.0	13.1
9*	-	2.0	16.7	85.8	11.6
10	H_2SO_4 1.0M	4.0	10.8	70.8	4.3
11	H_2SO_4 1.0M	4.0	5.8	72.1	5.9
12	test 10	0.25	12.5	91.8	4.6
13†	H_2SO_4 1.0M	1.0	5.2	94.8	6.2

* 0.25% H_2O_2 ajouté en continu pendant la lixiviation.
† 4 lixiviations de 15 minutes.

L'augmentation du rapport S/L de 10 à 60 % entraîne une baisse de la demande de SO_2. Pour une même consommation de thiourée (13 kg/t), l'alimentation non traitée ne nécessite qu'environ la moitié de la quantité de SO_2 (soit 13.8 au lieu de 24.3 kg/t) lorsque le rapport S/L passe de 10 % (essai 6) à 60 % (essai 8). Cette réduction est plus importante pour l'alimentation prétraitée, soit de 41.2 kg/t SO_2 (essai 7) à 5.8 kg/t SO_2 (essai 11) avec une consommation de thiourée de 5–6 kg/t. Une plus grande baisse de la demande de SO_2 constitue un autre avantage du prétraitement de l'alimentation.

Pour un même temps de lixiviation, la récupération de l'or diminue de 91 % à 71–72 % lorsqu'on augmente le rapport S/L (essai 6 par rapport aux essais 10 et 11). La principale raison de cette baisse de récupération de l'or est que la concentration initiale de thiourée a été maintenue au même niveau tandis que le rapport S/L a sextuplé. L'anhydride sulfureux influe non seulement sur la consommation de thiourée mais aussi sur la récupération de l'or. De fait, un autre essai, effectué sans SO_2, révèle que la proportion d'or récupérée ne dépasse pas 58 %. Nous pouvons cependant ajouter qu'il est possible d'atteindre une extraction de 92 % en retraitant le résidu de l'essai 10 et en le soumettant à une lixiviation de seulement 15 minutes (voir essai 12). La consommation totale de thiourée devient alors 4.6 kg/t.

L'addition de H_2O_2 pendant la lixiviation de l'alimentation non prétraitée (essai 9) permet une réduction de la consommation de thiourée en obtenant une récupération accrue de l'or. La valeur moyenne du potentiel rédox diminue lorsqu'on augmente la quantité de SO_2 (fig. 4.24). Lorsqu'on

compare les essais 8 et 9, on constate que si on augmente de 2.9 kg/t la quantité de SO_2 et que si on double la quantité de H_2O_2 utilisée, la quantité cumulée d'or extrait augmente de 25 % (85.8 % par rapport à 60.7 %) après deux heures de lixiviation (voir fig. 4.24). On peut économiser environ 1.5 kg/t de thiourée en augmentant simultanément l'addition d'agent oxydant et d'agent réductant, mais il reste à prouver que ceci peut être économiquement avantageux.

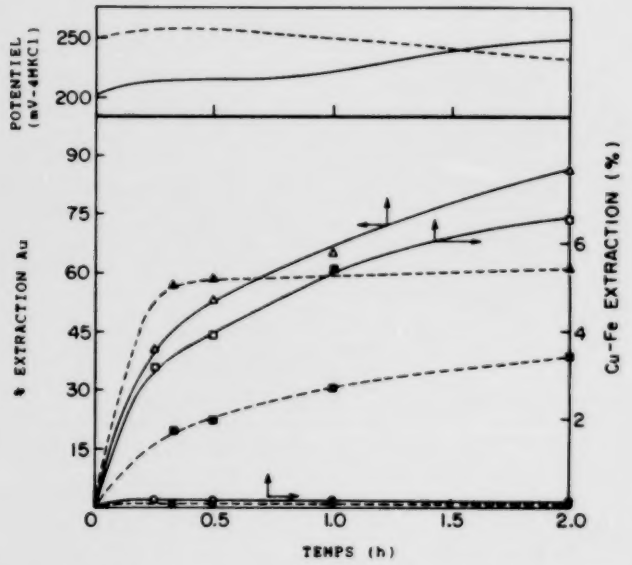


Figure 4.24 – Dissolution de l'or et des métaux communs lors de la lixiviation par la thiourée d'un concentré de chalcopyrite aurifère avec addition de H_2O_2 pendant l'essai. Thiourée 15 g/L, pH 1.0, S/L 60 %, température ambiante, --- essai 8, – essai 9, Δ Au, □ Fe et ○ Cu

L'essai 13 consiste à lixivier un matériau prétraité en quatre étapes successives et identiques de 15 minutes. Il faut au total 6.2 kg/t de thiourée et 5.2 kg/t de SO_2 pour extraire 94.8 % de l'or. Le potentiel rédox diminue de la première à la dernière lixiviation à cause de la disponibilité décroissante des ions dans le minerai. Cette valeur chute de 280 mV à environ 195 mV (Ag, AgCl/KCl (4 M)).

4.3.9 Extraction de l'argent et consommation d'acide

En général, la quantité d'argent lixiviée augmente avec la quantité d'or extraite. La comparaison des essais 3 et 4, 6 et 7 ou 10 et 11 du tableau 4.8 fait ressortir ce fait. Pour la pulpe dont le rapport S/L est de 10 %, le pourcentage maximum d'argent extrait est de 85.4 %. Toutefois, la récupération de l'argent diminue plus rapidement que celle de l'or lorsque le rapport S/L augmente. On a également remarqué que le prétraitement à l'acide favorise l'extraction de l'argent. Pour la même extraction d'or, alors qu'une quantité presque nulle d'argent est dissoute pendant le prétraitement (<0.1 ppm), la quantité d'argent récupérée double presque lorsque l'alimentation a été mise en contact au préalable avec une solution d'acide sulfurique (essais 4 et 6 ou 8 et 11). L'addition de SO_2 améliore la récupération d'argent (essais 3 et 4). Il est toutefois difficile de définir le meilleur système pour récupérer l'argent parce que ce paramètre n'a pas été examiné en détail.

Tableau 4.8 – Extraction par la thiourée de l'or et de l'argent contenus dans un concentré de chalcopyrite aurifère. Thiourée 15.0 g/L, H_2O_2 0.25 %, température ambiante, 4 heures, pH 1.0

Essai	Au (%)	Ag (%)	S/L (%)	Prétraitement
3	93.2	30.4	10	-
4	93.8	49.1	10	-
6	91.0	85.4	10	H_2SO_4 1.0M
7	88.5	71.7	10	H_2SO_4 1.0M
8	74.0	33.2	60	-
10	70.8	43.4	60	H_2SO_4 1.0M
11	72.1	51.5	60	H_2SO_4 1.0M
12*	91.8	49.1	60	test 10
13*	94.8	39.7	60	H_2SO_4 1.0M

*Essai 12 = essai 10 avec 15 minutes.
Essai 13 = 4 lixiviations de 15 minutes chacune.

La consommation d'acide, pendant la lixiviation par la thiourée, a été définie comme étant la quantité totale d'acide sulfurique requise pour maintenir le pH constant. Les résultats obtenus révèlent que la consommation d'acide varie avec la quantité de métaux communs (principalement le fer) dissous pendant la lixiviation, quantité qui est proportionnelle à la quantité d'or récupérée. La consommation d'acide a varié de 28 à 37 kg/t pour le traitement de l'alimentation brute, mais a atteint 46–50 kg/t lorsque l'alimentation était prétraitée et lixiviée pendant environ quatre heures. Cette consommation totale pour la matière prétraitée, est basée sur un lavage de 15 minutes à l'acide (32 kg/t), la différence étant représentée par la demande d'acide lors de la lixiviation. La lixiviation de l'alimentation prétraitée réalisée en quatre étapes (de 15 minutes chacune) n'a pas diminué sensiblement la consommation d'acide qui s'est maintenue aux environs de 44 à 48 kg/t au total.

Partie II : Résidu de chalcopyrite

Le groupe d'essais sur le résidu de chalcopyrite s'est limité à préciser l'extraction de l'or. La principale raison du peu d'efforts accordés à cette partie réside dans la faible quantité d'échantillon disponible.

4.3.10 Effets de la concentration de thiourée et de peroxyde d'hydrogène

La figure 4.25 montre l'influence de la concentration de H_2O_2 (0 à 0.10 % H_2O_2) sur l'extraction de l'or à 5 g/L thiourée. L'augmentation de la concentration de H_2O_2 est défavorable au système et provoque une diminution de l'extraction de l'or. La récupération maximum est de 90 % Au sans addition d'oxydant et elle chute de presque 15 % lorsqu'aussi peu que 0.25 g/L H_2O_2 est ajouté (.025 %).

La figure 4.26 illustre l'effet de la concentration de thiourée sur l'extraction de l'or du résidu. L'augmentation de la concentration de 5 g/L à 10 g/L thiourée provoque une augmentation du taux

de lixiviation de l'or dans les premières heures; environ 82 % de l'or a été lixivié avec 10 g/L thiourée après deux heures par rapport à 69 % avec 5 g/L thiourée. Cependant l'extraction finale est presque similaire pour les deux systèmes et une légère tendance à la précipitation de l'or est observée à 10 g/L thiourée. Cette tendance a été vérifiée. En effet, un essai ponctuel a montré que la récupération de l'or chute à 87 % après sept heures si la concentration de thiourée est portée à 15 g/L. Il n'y a ainsi pas avantage à utiliser une concentration de thiourée excédant 5 g/L à cette densité de pulpe.

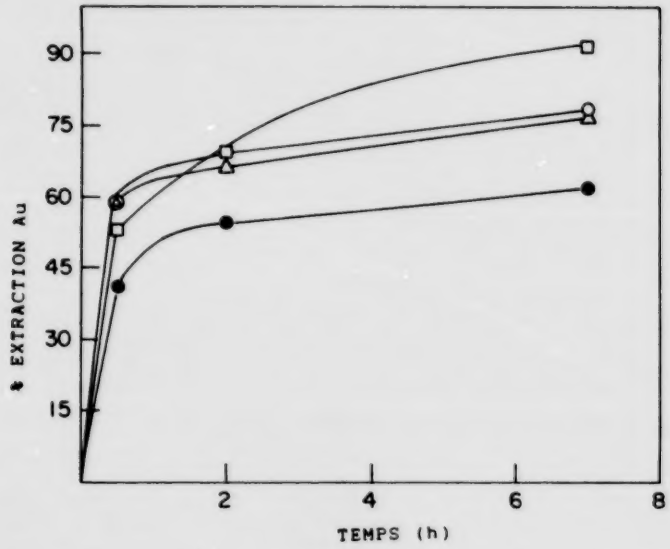


Figure 4.25 – Effet de la concentration de H_2O_2 sur la lixiviation de l'or du résidu de chalcopyrite. Thiourée 5 g/L, pH 1.0, S/L 10 %, 25°C. ● 0.100 % H_2O_2, Δ 0.050 % H_2O_2, O 0.025 % H_2O_2, □ 0 % H_2O_2

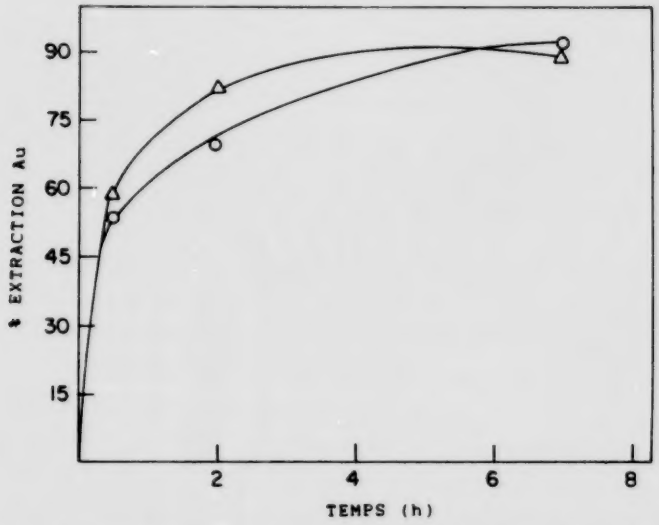


Figure 4.26 – Effet de la concentration de thiourée sur la lixiviation de l'or du résidu de chalcopyrite. pH 1.0, S/L 10 %, 25°C. o 5 g/L thiourée Δ 10 g/L thiourée.

Nous avons observé une dissolution du fer et du cuivre durant la lixiviation de l'or. Les concentrations maximales peuvent même atteindre 5 g/L Fe et 1.5 g/L Cu. De plus, l'argent a été lixivié à 75 % dans le meilleur cas.

Nous sommes parvenu à augmenter l'extraction de l'or du résidu en lui faisant subir une deuxième lixiviation à 5 g/L thiourée. Six heures de traitement ont permis d'extraire, au total, 93.2 % de l'or.

4.4 Discussion

Dans une solution acide de thiourée, la dissolution de l'or procède selon la réaction suivante :

$$Au + 2\ SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + é \qquad (4.1)$$

La réaction est réversible avec un potentiel d'électrode de −0.352 V à 25°C sur une surface d'or propre et de −0.41 V sur une surface passivée (4).

Il est nécessaire de porter la granulométrie du concentré à −100 % −37 µm pour obtenir une extraction de l'or au-dessus de 90 % comme le montre la figure 4.5. L'or contenu dans un concentré de chalcopyrite peut être lixivié sans addition d'ions ferriques. Cela est attribuable à la dissolution du fer et du cuivre. Les ions cuivriques et ferriques oxydent la thiourée en disulfure de formamidine, ce qui facilite l'extraction de l'or. L'addition de 5.0 g/L de Fe^{3+} augmente le potentiel et forme le complexe fer-thiourée. Il en résulte une extraction optimale de l'or à un niveau de 93 % (fig. 4.6). Le graphique de la figure 4.7 nous montre que la lixiviation de l'or est d'ordre zéro par rapport à la concentration du sulfate de fer. Gabra (5) a d'ailleurs obtenu un résultat similaire pour la pyrite aurifère. Il est à souligner que l'ordre de la réaction est dérivé de l'équation $V = K\ C^n$ où V est la vitesse de lixiviation de l'or, K, une constante de vitesse de réaction et C, la concentration initiale du réactif. L'ordre des réactions est calculé pour les 30 premières minutes.

Ainsi, log V = log K + n log C. En portant en graphique log V fn log C, on obtient une droite de pente « n » qui est l'ordre de la vitesse de réaction.

La chute de l'extraction, avec l'addition de 8.0 g/L de Fe^{3+}, est due à un manque de thiourée libre, cette dernière étant en partie associée aux ions ferriques. La seconde raison est attribuable au potentiel rédox très élevé qui occasionne l'oxydation de la thiourée. Le fer forme un complexe avec la thiourée en produisant un ligand métallique dans une solution sulfatée (4) :

$$Fe^{3+} + SC(NH_2)_2 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [FeSO_4[SC(NH_2)_2]_2]^+ \qquad (4.2)$$

Au contact d'oxydants tels que le Fe^{3+}, la thiourée peut s'oxyder successivement en plusieurs produits. Le premier est le disulfure de formamidine (11) :

$$2\ SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons [(NH_2)(NH)CSSC(NH)(NH_2)] + 2\ H^+ + 2\ é; \qquad E° = 0.42\ V \quad (4.3)$$

Dans une deuxième réaction irréversible, le disulfure de formamidine produit de la thiourée et un composé sulfinique non identifié qui se décompose en cyanamide et en soufre élémentaire. Hélas, le soufre élémentaire produit à la fin de cette décomposition passive la surface d'or lixiviable et fait précipiter une partie de l'or en solution.

L'étude de l'effet des agents oxydants révèle qu'il existe un équilibre entre la thiourée et le disulfure de formamidine. L'agressivité et le pouvoir lixiviant de la solution dépendent de cet équilibre. Nous avons vu précédemment que l'extraction optimale de l'or est de 93 % en présence de 10 g/L de thiourée et de 5.0 g/L de Fe^{3+} après sept heures de lixiviation. Le potentiel de ce système est passé de 250 à 280 mV (tableau 4.3). Le taux d'extraction le plus élevé est obtenu avec l'ion ferrique. Cela s'explique parce que la thiourée n'est pas immédiatement oxydée par cet oxydant. Toutefois, ce complexe n'est pas assez stable pour trouver des applications industrielles. Une extraction équivalente de l'or est réalisable avec une concentration plus élevée de thiourée et une certaine quantité de H_2O_2, soit 15 g/L de thiourée et 0.25 % H_2O_2.

L'addition d'air au système ne permet pas d'augmenter l'extraction de l'or à un niveau intéressant. En effet seulement 83-84 % de l'or est lixivié (fig. 4.8). L'addition du peroxyde d'hydrogène génère deux tendances à 10 g/L de thiourée, l'augmentation du H_2O_2 provoque une diminution de l'extraction de l'or (fig. 4.9); mais à 20 g/L de thiourée, l'effet est inversé et l'extraction de l'or augmente avec la concentration de H_2O_2 (fig. 4.10). Ainsi, le système le moins dépendant de la concentration de thiourée, c.-à-d. celui à 20 g/L de thiourée, obtient une meilleure performance lorsque le disulfure de formamidine est généré à partir de cette thiourée. C'est pourquoi l'extraction de l'or augmente dans ce cas (20 g/L) et non à 10 g/L de thiourée, ce qui montre une dépendance de la concentration du lixiviant. La figure 4.11 illustre une réaction d'ordre zéro pour la relation entre la concentration de H_2O_2 et la lixiviation de l'or. Notons une pente négative ($n \simeq -0.2$) de la droite pour le système à 10 g/L de thiourée et une pente positive ($n \simeq 0.2$) pour le système à 20 g/L de thiourée.

L'agitation ne semble pas jouer un rôle majeur (fig. 4.12). Toutefois une agitation assez violente (800 rpm) permet d'augmenter la quantité d'oxygène en solution et cause ainsi une légère hausse de l'extraction ($\sim$ 3 %).

L'extraction de l'or augmente avec la concentration de thiourée (fig. 4.13, 4.15 et 4.16) comme cela a été aussi observé dans des études antérieures (4, 5, 10, 12, 13, 14). Ce résultat ne semble pas lié à un agent oxydant particulier, mais plutôt rattaché à une certaine concentration de thiourée. Lorsque la concentration initiale de thiourée dépasse 2 %, le taux de dissolution de l'or et la quantité extraite cumulée diminuent à cause de la décomposition de ce produit en soufre élémentaire. D'autres chercheurs ont constaté que la dissolution de l'or augmentait de façon linéaire en fonction de la concentration de thiourée jusqu'à 2 % (10), tandis que certains (6, 8, 11, 12) ont observé des plafonds aussi élevés que 9 %.

Dans le cas de l'ion ferrique, la réaction de dissolution de l'or, en fonction de la concentration de thiourée, s'est révélée d'ordre zéro, avec une pente de droite très faible soit $n \simeq 0.02$ (fig. 4.14).

La variation du taux d'extraction de l'or en fonction du pH (fig. 4.17) est telle que signalée dans la documentation (4, 5, 6, 10, 15, 16). Les minéraux consommateurs d'acide tels que les carbonates et

la pyrite sont responsables de la montée du pH. Toutefois, la chute d'extraction de l'or signalée par Bilston et coll. (15), dans un système à base de H_2O_2, est plus forte que celle obtenue dans la présente étude lorsque le Fe^{3+} est utilisé comme agent oxydant. Bilston explique cette forte diminution du taux d'extraction (de 90 % Au, pH 1.5 à 37 % Au, pH 3.6) par l'effet du pH sur la dissolution de l'or en présence de peroxyde d'hydrogène suivant la réaction :

$$2\ Au + 4\ SC(NH_2)_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons 2\ Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + 2H_2O \qquad (4.4)$$

Nous avons vu que l'effet de la température sur la lixiviation de l'or par la thiourée est fonction du système utilisé (fig. 4.18 et 4.19). Les températures supérieures à 40°C ne nuisent pas à l'extraction de l'or dans le système à base de Fe^{3+}, mais diminuent l'extraction dans le système à base de H_2O_2; ceci est également vrai lorsqu'un système ferrique à forte teneur en thiourée (dans lequel on s'attend à une sensibilité accrue) est comparé à un système à base de peroxyde à faible teneur en thiourée. Plaksin et coll. (12) et Bunn (19) ont découvert que la libération du soufre élémentaire pouvait être retardée et limitée au moyen de Fe^{3+}. Cela pourrait expliquer pourquoi la température agit différemment sur les deux systèmes. Il faut aussi tenir compte de la décomposition de H_2O_2 aux températures élevées et également de l'instabilité du disulfure le formamidine.

L'énergie d'activation d'un système est dérivée de l'équation d'Arrhénius :

$k = A\ e^{-Ea/RT}$

k : constante de la vitesse de la réaction à la température T
E_a : énergie d'activation de la réaction
R : constate des gaz
A : facteur dépendant de la nature des réactifs

Ainsi, la représentation graphique du log K en fonction de 1/T donne une droite de pente $^-E_a/2.3R$, d'où nous pouvons déduire E_a.

La courbe d'Arrhénius pour le système sulfate ferrique et thiourée apparaît à la figure 4.20. L'énergie d'activation (pente de la droite) est d'environ 0.8 kcal $mole^{-1}$, ce qui est voisin des valeurs pour un procédé contrôlé par diffusion (1-3 kcal $mole^{-1}$). L'énergie d'activation pour le système utilisant le peroxyde d'hydrogène n'a pas été calculée à cause de la chute de cinétique lorsque le système dépasse 40 °C. Il est à souligner que dans le cas de la lixiviation de la pyrite aurifère (5), l'énergie d'activation a été de 2 kcal $mole^{-1}$.

Le rendement élevé, à 60 °C, est relié à la stabilité limitée du complexe fer-thiourée qui empêche temporairement la décomposition de l'agent lixiviant et la formation de soufre élémentaire, lequel diminue la solubilité de l'or en solution. Une température de lixiviation de 40 °C serait préférable à 60 °C car la cinétique de lixiviation et les quantités cumulées d'or extrait sont semblables, et la réaction à plus faible température requiert moins d'énergie; la thiourée est d'autant plus stable à basse température. À une température de 40 °C, la meilleure cinétique de lixiviation améliorée présente un avantage. Le temps de lixiviation est réduit de moitié. Cependant le choix final de la température doit être basé sur la quantité d'or extraite, sur la consommation de thiourée et sur les besoins en énergie.

Les travaux précédents (5) ont montré que la lixiviation par la thiourée est un procédé contrôlé physiquement entre 0-200 rpm. Nous avons vu que la vitesse d'agitation ne donne pas de changement significatif sur l'extraction de l'or entre 500 et 600 rpm, mais que la récupération augmente lorsque l'agitation atteint 800 rpm (89 % à 93 %). Ceci indique que nous avons affaire à un procédé contrôlé par diffusion, dans ce cas entre 500-600 rpm, et ce résultat diffère considérablement des travaux précédents (5).

L'augmentation de la concentration de cuivre et de fer en solution influe sur la décomposition de la thiourée et sur le pouvoir oxydant de ces ions. Le potentiel du système est une bonne indication de la concentration des agents oxydants. L'alimentation non prétraitée a le potentiel initial le plus élevé, soit 272 mV, lequel diminue à 201 mV (fig. 4.23) à la fin de la lixiviation. Une telle force électromotrice demeure toujours supérieure à celle de l'alimentation prétraitée qui chute de 257 à 189 mV pendant la lixiviation. L'écart est d'environ 15 mV. Plus le potentiel est élevé, plus la consommation de thiourée est élevée, ce qui est en accord avec la littérature (15).

On s'attendait à ce que le prétraitement à l'acide ait un effet bénéfique sur la consommation de thiourée. Des espèces solubles telles que le cuivre et le fer peuvent nuire à la lixiviation par la thiourée, mais le cuivre est pire, comme l'indique Pesic (16). Son effet est double : le cuivre forme un complexe avec la thiourée disponible qui sert à lixivier l'or et il oxyde également une partie de cette thiourée en disulfure de formamidine selon la réaction suivante (17) :

$$Cu^{2} + (n)Tu \rightleftharpoons [Cu[Tu(n)]]^{+} + 0.5\ FD^{2+} \qquad (4.5)$$

où Tu = thiourée, FD = disulfure de formamidine.

Lorsque le cuivre passe en solution, le potentiel augmente, probablement à cause de la production de disulfure de formamidine, qui est un oxydant. La chalcopyrite non prétraitée produit davantage de cet oxydant (constaté par la quantité accrue de cuivre en solution) par rapport à ce qui se produit dans le cas du matériel prétraité. Le disulfure de formamidine est moins stable que la thiourée et se décompose en cyanamide et en soufre élémentaire, ce qui augmente par conséquent la consommation de thiourée.

On ne sait pas pourquoi l'or se dissout pendant le prétraitement du concentré avec le H_2SO_4 (fig. 4.22). Nous avons constaté que le lavage à l'eau n'entraîne pas d'or, de sorte que la présence d'or dans les solutions de lavage acide ne saurait être associée à l'extraction d'or colloïdal. L'or semble former un complexe, pendant le prétraitement, avec un composé chimique inconnu, ce qui explique la perte.

La difficulté de réduire la consommation de thiourée pourrait être liée, dans une certaine mesure, à la quantité de fer et de métaux communs qui passent en solution. Il est difficile de diminuer la consommation de thiourée en deçà de 14 kg/t lorsque l'alimentation est lixiviée telle quelle (tableau 4.7, S/L 60 %). Nous pouvons baisser cette consommation à 4.6 kg/t en ajoutant 12.5 kg/t de SO_2 à la solution de lixiviation et en prétraitant l'alimentation à l'acide sulfurique (essai 12). L'extraction de l'or obtenu est alors de 92 %. Cette valeur est portée à environ 95 % avec la même densité de pulpe, mais la consommation de thiourée passe alors à 6.2 kg/t (essai 13). Dans ces conditions, le temps total de lixiviation est d'à peine 60 minutes.

Un plus grand nombre d'ions est dissous lorsque la densité de pulpe est plus grande. Pour la chalcopyrite non prétraitée, la proportion de fer qui passe en solution est proportionnelle au rapport S/L, tandis que la proportion de cuivre reste inchangée. Il arrive que le cuivre passe par un maximum (essais 5, 8–10); cette concentration de cuivre augmente graduellement jusqu'à environ 300 ppm au maximum, tandis que la concentration de fer dépasse 10 g/L. L'augmentation du rapport S/L sans augmentation importante de la concentration de cuivre dissous indique que le cuivre précipite dans la solution. Il a été démontré qu'il est possible de diminuer la consommation de thiourée lorsque le rapport S/L est augmenté.

L'addition de peroxyde d'hydrogène, pendant la lixiviation, fait varier le potentiel (fig. 4.24). Le potentiel initial de l'essai 9 est faible parce que 20 % du SO_2 total est ajouté au départ pour abaisser cette valeur. Le potentiel augmente à cause de l'ajout constant de H_2O_2, tandis qu'il augmente initialement dans l'essai 8 (H_2O_2 ajouté initialement) et diminue après 20 minutes environ.

Il est évident que la valeur du potentiel influe sur le taux de dissolution de l'or lorsque nous examinons les potentiels de départ et les potentiels moyens de chaque système. La quantité totale de métaux communs (fer et cuivre) dissous est un indice de l'importance de l'extraction de l'or. Plus la quantité cumulée de ces ions est élevée, plus l'extraction d'or est importante (fig. 4.24). Sandberg et coll. (18) ont trouvé que le Cu^{2+} améliore l'extraction de l'or par la thiourée. La courbe de potentiel de l'essai 9 est en général plus basse que celle de l'essai 8, et la consommation de thiourée est plus élevée. Nous pouvons conclure que la valeur moyenne de la force électromotrice pendant la lixiviation de l'or et la concentration des agents oxydants sont des paramètres révélateurs de la consommation de thiourée et du pourcentage d'extraction de l'or.

L'argent et l'or réagissent différemment dans un système de lixiviation par la thiourée. Une extraction de l'or d'environ 95 % entraîne une extraction de l'argent d'environ 85 % pour une pulpe légère (10 % S/L); la récupération de l'argent chute cependant à environ 40–50 % lorsque la densité de la pulpe est portée à 60 % S/L (tableau 4.8). Cette baisse pourrait être en partie attribuable à l'adsorption d'argent sur des matières solides. Les conditions de lixiviation qui produisent une extraction optimale de l'or ne produisent pas nécessairement une extraction optimale de l'argent. Un prétraitement à l'acide améliore la récupération de l'argent, mais fait augmenter aussi la demande totale en acide. En effet, sans prétraitement, la consommation d'acide est d'environ 35 kg/t, mais elle augmente de 10 kg/t si le prétraitement est appliqué.

La lixiviation du résidu de chalcopyrite a montré qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un oxydant pour avoir une bonne récupération de l'or et même que l'emploi de l'oxydant est néfaste (fig. 4.25). L'augmentation de la concentration de thiourée devient défavorable au système en causant la précipitation de l'or (fig. 4.26). Ainsi 5 g/L thiourée représentent le système optimal. Deux lixiviations successives d'une durée totale de 14 heures permettent de récupérer 93 % de l'or du résidu et 75 % de l'argent.

La lixiviation par la thiourée est une méthode prometteuse pour extraire l'or et l'argent contenus dans les concentrés sulfurés comme les concentrés de chalcopyrite et de pyrite. La faible toxicité de la thiourée, par rapport à celle du cyanure, est un facteur qui est toujours mentionné pour justifier la poursuite de la recherche dans ce domaine. On observe toutefois un certain niveau de toxicité dans

les effluents des procédés utilisant la thiourée après neutralisation préalable des solutions. L'étude (19) n'a toutefois pas identifié la raison de cette toxicité biologique. Malgré la faible toxicité de la thiourée par rapport à celle des composés de cyanure, il serait préférable de prévoir certaines précautions dans le traitement des effluents provenant de telles solutions.

RÉFÉRENCES

1. Beamish, F.E. et Van Loon, J.C. « Analysis of noble metals overview, and selected methods »; New York, Academic Press; 1977.

2. Molougney, P.E. « Méthodes d'analyse utilisées au CANMET pour la détermination des métaux précieux »; MRP/MSL 84-130(IR), CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1984.

3. Calokerinos, A.C. et Hadjiioannou, T.P. « Direct potentiometric titration of thiosulfate, thiourea and ascorbic acid with iodate using an iodide ion selective electrode »; Microchem. J. 28:464-469; 1983.

4. Groenewald, T. « Potential application of thiourea in the processing of gold »; J.S. Afr. Inst. Min. Metall. 6:217-224; 1977.

5. Gabra, G. « Étude de la cinétique de dissolution de l'or du concentré de pyrite par une dissolution acide de thiourée »; Report of the Centre de Recherches Minérales; Québec, juillet 1987.

6. Plaskin, N. et Kozhukhova, M.A. « Dissolution of gold and silver in solutions of thiourea »; Sb. Nauch. Tr. Inst. Isvet. Metal. 33: 107-109; 1960.

7. Lodeishchikov, V., Palchenko. A. et Bryantseva, H. « Use of thiourea as a solvent for gold »; Nauch. Tr. Irk. Gos. N.I.I.R.M. 19: 72-84, 1968.

8. Groenewald, T. « The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea »; Hydromet. 1:277-286; 1986.

9. Gabra, G. « Leaching of gold from pyrite and chalcopyrite concentrate using acidified thiourea »; 23rd Ann. Conf. Meet., CIMM: réimpression; août 1984; Québec, Canada.

10. Pyper, R.A. et Hendrix, J.L. « Extraction of gold from a Carlin-type ore using thiourea ». W.J. Schlitt, W.C. Larson et J.B. Hiskey (dir.), Gold and Silver-leaching, Recovery and Extraction, SME-AIME, New York; 1981.

11. Preisler, W.P. et Berger, L. « Oxidation-reduction potentials of thio-dithio systems: Thiourea formamidine disulfide »; J.Am. Chem. Soc. 69: 322-325; 1947.

12. Plaksin, N. et Koshukhova, M.A. « The solubility of gold and silver in thiourea »; Dok. Akad. Nauk SSSR 31:671-674; 1941.

13. Yen, W.T. et Wyslouzil, D.M. « Gold extraction from Refractory Ore by Pressure Oxidation and Thiourea Leach », Proc. 17th Can. Min. Process. Ann. Conf.; janv. 1985; Ottawa; 1985.

14. Bunn, S. « Dissolution of gold in acidic solutions of thiourea »; thèse B.Sc.; Western Austr. School of Mines; Australie; 1981.

15. Bilston, D.W., LaBrooy, S.R. et Woodcock, J.T. « Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled conditions »; Proc. Extr. Metall. Symp.; nov. 12-14 1984; Melbourne, Australie; 1984.

16. Pesic, B. « Effect of foreign ion on leaching of gold with thiourea »; présentation à la TMS Ann. Meet.; New Orleans; mars 2-6 1986.

17. Krzewska, S., et Podsiadly, H. « Studies on the reaction of copper (II) with thiourea »; Int.J. Inorg. Nucl. Chem. 42:83-86;1980.

18. Sandberg, R.G. et Huiatt, J.L. « Ferric chloride, thiourea and brine leach recovery of Ag, Au and Pb from complex sufides »; J. Met. 6: 18-22; 1986.

19. Marchand, P.B., Summers, L.M. « Cyanidation versus acidothioureation, a case study »; Proc. 10th CIM District Meet.; oct. 2-4 1986; Victoria (C.-B.); 1986.

RÉSUMÉ

Un concentré de chalcopyrite aurifère a été traité par la thiourée. Les effets de certains paramètres de lixiviation tels que la concentration de thiourée, les agents oxydants, le potentiel rédox, le pH, la température, la densité de la pulpe, le prétraitement à l'acide et l'addition de SO_2 ont été examinés. Les pourcentages d'extraction maximale d'or et d'argent sont de 95.5 % et de 85.4 % respectivement. Le peroxyde d'hydrogène s'est révélé un oxydant approprié. La lixiviation de l'or est d'ordre zéro par rapport à la concentration de thiourée et également par rapport à l'agent oxydant. La consommation de thiourée est estimée à 5–7 kg/t de concentré. La valeur du potentiel rédox est un facteur important qui influe sur la consommation de thiourée et sur le taux d'extraction de l'or. Le prétraitement à l'acide et l'addition de SO_2 ont permis de réduire la consommation de thiourée. Le prétraitement permet également de réduire la consommation de SO_2 du système et d'augmenter l'extraction d'argent.

Les quelques essais sur le résidu de chalcopyrite ont montré qu'il est possible d'extraire 93 % de l'or.

Chapitre 5 :
RÉCUPÉRATION DE L'OR DES SOLUTIONS DE THIOURÉE : ÉTUDE DE LA CÉMENTATION PAR POUDRE MÉTALLIQUE ET DE L'EXTRACTION PAR CHARBON ACTIVÉ, ÉCHANGEURS IONIQUES ET SOLVANTS ORGANIQUES

5.1 INTRODUCTION

La lixiviation à la thiourée a été mise à l'essai avec succès sur différents minerais (1–6). Déjà, cette technique est utilisée commercialement dans certaines régions pour l'extraction de l'or et de l'argent (7–9), ou elle est sur le point de l'être (10). Les chercheurs ont étudié diverses techniques permettant d'extraire l'or et l'argent de cette solution. Les travaux portent principalement sur quatre techniques : la cémentation par l'aluminium (1, 8, 11), la cémentation par le plomb et le fer (12, 13, 15, 16), l'emploi du charbon activé (2, 4, 7, 13), l'échange ionique (2, 11, 13, 14, 14b, 17, 18) et l'extraction électrolytique (11, 19–24).

Le présent chapitre contient les résultats des divers essais préliminaires pour évaluer les méthodes d'extraction de l'or contenu dans une solution de thiourée : la cémentation, le charbon activé, les résines échangeuses d'ions et l'extraction par solvant.

5.2 SOLUTION DE THIOURÉE ET MÉTHODES ANALYTIQUES

La solution expérimentale a été préparée par lixiviation du concentré d'or provenant de la mine Campbell Red Lake. Les tableaux 5.1, 5.2 et 5.3 indiquent la composition du concentré d'or, les conditions de lixiviation et la composition de la solution issue de la lixiviation.

Lors des essais expérimentaux, nous avons utilisé des produits chimiques de catégorie réactifs et de l'eau distillée. L'analyse de la thiourée a été effectuée par titrage au nitrate de mercure ou par titrage potentiométrique avec l'iodate de potassium. L'analyse des ions métalliques a été réalisée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). L'or a été analysé par SAA ou par plasma à couplage inductif (PCI) pour les faibles concentrations (<1 mg/L).

5.3 CÉMENTATION

5.3.1 Expérimentation

La cémentation par utilisation d'une poudre métallique a été réalisée dans des réacteurs de 250 mL. L'agitation nécessaire a été fournie par un agitateur mécanique fonctionnant à 340 rpm; la température à été contrôlée par un thermobain (Thermonix 1480, Braun). Des poudres métalliques à 100 % −38 µm ont été utilisées. La poudre d'aluminium provient d'Anachemia et la poudre de plomb de Fisher. La précipitation de l'or a été évaluée par analyse des solutions avec la spectroscopie d'absorption atomique ou par PCI.

Tableau 5.1 - Composition du concentré d'or de la mine Campbell Red Lake

Élément	Teneur
Au	307 g/t
Ag	43 g/t
Fe	24.8%
S	18.3%
SiO_2	29.3%
As	9.8%
Ca	1.6%
Al	1.0%
C	0.8%
Sb	0.2%
Cu	0.1%

Tableau 5.2 - Conditions de lixiviation

Concentration initiale de thiourée	10.0 g/L
Concentration initiale de $Fe_2(SO_4)_3$	5.0 g/L
Température	ambiante
Densité de la pulpe (poids/poids)	30%
Vitesse d'agitation	800 rpm
Contrôle du pH	1.0 -1.2
Durée de lixiviation	60 minutes

Tableau 5.3 - Composition de la solution de lixiviation

Élément	Teneur
Thiourée	7.6-8.9 g/L
Au	31-43 mg/L
Ag	1 mg/L
Fe	8.2-9.4 g/L
As	1.2-2.4 g/L
Cu	22-43 mg/L
Sb	19-45 mg/L

5.3.2 Résultats

Le tableau 5.4 illustre la précipitation de l'or par la poudre d'aluminium à température ambiante. Les essais 1 et 2 ont consisté à mettre en contact pendant 40 minutes une poudre brute et une poudre préalablement lavée avec une solution de 0.2 % NaOH. On note au second essai une certaine amélioration de la précipitation de l'or qui est de l'ordre de 6 %. Si on augmente la durée de la cémentation, comme dans l'essai 3, la cémentation de l'or atteint 79 % après 120 minutes. Selon les analyses de titrage, il n'y a pas eu de perte de thiourée notable au cours de ces essais.

Tableau 5.4 – Cémentation de l'or par poudre d'aluminium à température ambiante. 500 mg Al/L, alimentation de 32 mg Au/L

Essai	Temps (minutes)	Précipitation de l'or (%)	Observations
1	40	9.1	Poudre brute
2	40	15.2	Poudre lavée
3	120	78.8	Poudre lavée

Pour une précipitation de l'or de 79 %, la consommation d'aluminium a été de 18.9 kg/kg Au; la variation de la concentration de poudre de 500 mg/L à 750 mg/L provoque une augmentation de la cémentation de l'or, mais il n'y a pas de hausse de récupération de l'or lorsque la concentration passe de 750 mg/L à 1 000 mg/L.

La figure 5.1 illustre l'effet de la concentration de la poudre d'aluminium à 60°C pour une durée de contact de 40 minutes. La précipitation de l'or est de 90.1 % avec une concentration de poudre de 500 mg Al/L et de 90.4 % avec une concentration de 750 mg Al/L. Pour obtenir une cémentation de 71.9 %, il faut employer 10.7 kg de poudre d'aluminium par kg d'or, et pour une cémentation de 90.1 %, on doit utiliser 20.7 kg de poudre d'aluminium par kg d'or. Le prétraitement de la poudre d'aluminium à la soude caustique n'améliore pas le taux d'extraction de l'or à cette température. La cémentation de l'arsenic, du cuivre et de l'antimoine a eu lieu à 3 %, 57 % et 40 % respectivement, avec 500 mg Al/L. Aucune perte de thiourée n'a été observée par titrage. La figure 5.2 illustre l'effet du temps de contact pour différentes concentrations de poudre d'aluminium. La cémentation de l'or a été de 98.1 % avec une concentration de poudre de 750 mg Al/L, après 120 minutes de contact. Le fait d'accroître la concentration d'aluminium à 1 000 mg Al/L ne procure pas une meilleure performance.

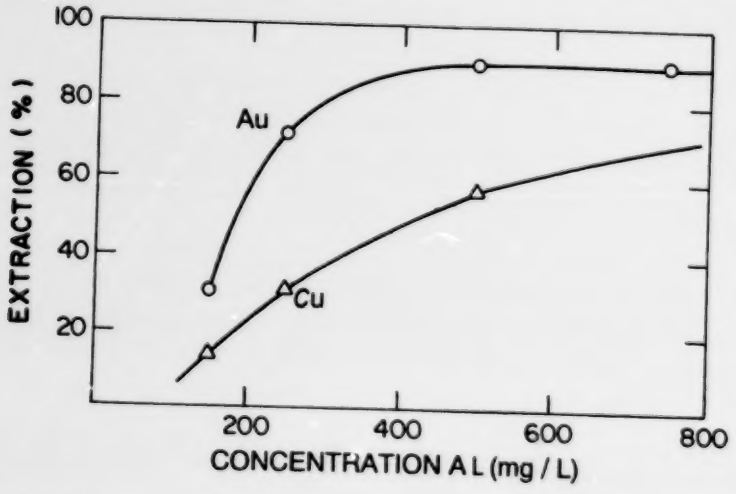


Figure 5.1 – Effet de la concentration d'aluminium sur la cémentation de l'or. Poudre d'aluminium à 100 %, –38 microns, 60°C, 40 minutes. Alimentation de 32 mg Au/L et de 40 mg Cu/L.

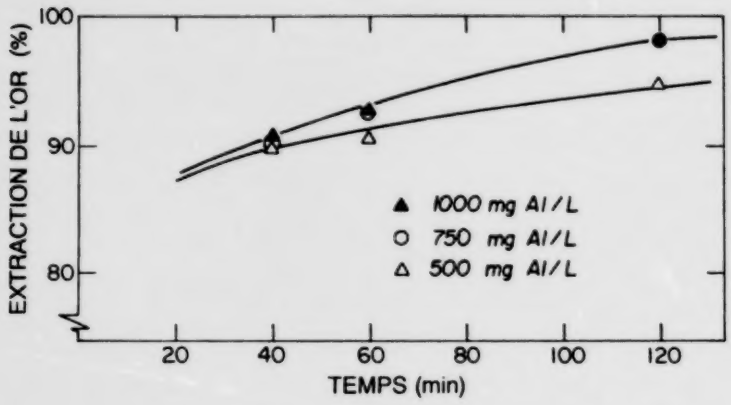


Figure 5.2 – Effet du temps sur la cémentation de l'or. Poudre d'aluminium à 100 %, –38 microns, 60 °C. Alimentation de 32 mg Au/L.

Nous avons essayé de cémenter l'or avec une poudre de plomb (100 % –400 mesh). La récupération avec une fine poudre de plomb n'a pas fonctionné. L'augmentation de température de 25 °C à 60 °C n'a pas amélioré le rendement de ce système. Le revêtement de sulfate de plomb qui enrobait les particules était suffisamment robuste pour empêcher toute déposition de l'or. La solidité de la couche de passivation diminue avec l'aire de la surface de contact. Nous avons trouvé (3) que la grenaille de plomb donnait un taux d'extraction de l'or de 76 % en quatre heures. Le dépôt de l'or est possible uniquement si des microfissures apparaissent à la surface du métal et il ne se produit qu'avec les éléments qui offrent une grande surface (tels le plomb en grenaille et le plomb en feuille).

Dans le cas qui nous intéresse, le milieu aqueux est responsable du piètre rendement de la poudre de plomb. Les poudres fines ont été employées avec succès dans des milieux chlorhydriques (15). La cémentation de l'or a été complète avec une consommation de plomb de 7.5 kg par kg d'or; toutefois, l'activité de l'acide sulfurique et la stabilité du sulfate de plomb se traduisent par un faible rendement.

5.4 CHARBON ACTIVÉ

5.4.1 Expérimentation

Au cours de ces essais, nous avons employé du charbon activé Norit provenant de noix de coco. Le charbon a été préparé par criblage humide sur tamis de 850 microns et réactivé par chauffage à 700 °C pendant deux heures. Après refroidissement et filtration, le charbon activé a été placé dans un contenant fermé en vue de son utilisation pour les essais d'adsorption.

Le chargement du charbon a eu lieu dans un agitateur–incubateur, à un régime de 500 rpm et la solution de lixiviation (100 mL) a été mise en contact avec différentes quantités de charbon activé (0.5, 2.0, 3.0 et 5.0 g) pendant différents temps d'agitation (de 15 à 60 minutes). Ensuite, la solution a été analysée par SAA, après filtration du système à la fin de chaque essai.

5.4.2 Résultats

Comme l'illustre la figure 5.3, nous avons obtenu une extraction de l'or de 99 % avec 50 g/L de charbon activé pour un temps de contact de 30 minutes. Le prolongement du temps de contact jusqu'à 60 minutes n'entraîne pas d'augmentation significative. Une diminution de la concentration de charbon activé provoque une diminution d'extraction de l'or. En fait, un contact de 60 minutes avec des concentrations de 30, 20 et 5 g/L de charbon activé a donné des extractions de 95 %, 94 % et 79 %, respectivement. Une teneur élevée en fer et en arsenic dans les solutions a provoqué un fort chargement de ces éléments sur le charbon. En effet, il a été respectivement de 170 kg/t et de 120 kg/t pour 0.5 g de charbon par litre de solution. Un tel chargement d'ions concurrents réduit l'efficacité du charbon activé pour extraire l'or.

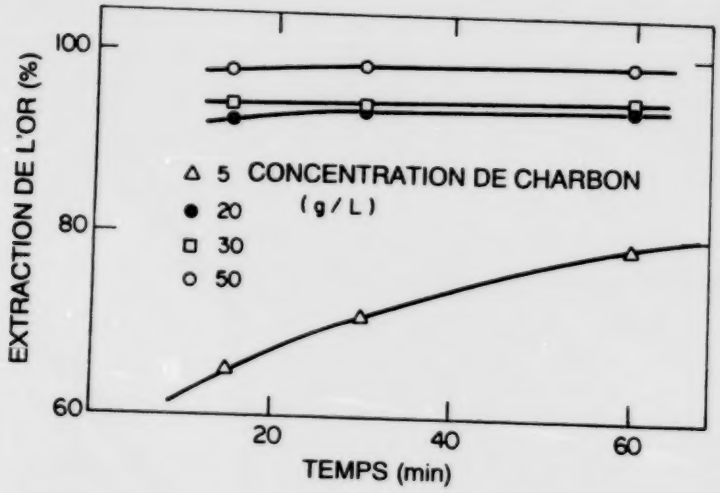


Figure 5.3 – Effet de la concentration de charbon sur l'extraction de l'or.
Alimentation : 33 mg/Au/L, température ambiante.

La figure 5.4 illustre l'isotherme du chargement du charbon. Dans le cas qui nous intéresse, nous avons obtenu un chargement de 5.4 kg Au/t en 60 minutes, avec 0.5 g/L charbon, ce qui a donné l'extraction la plus faible (79 %) pour le chargement maximal. L'extraction de 99 % a été obtenue avec un chargement de 0.72 kg Au/t (avec 50 g/L charbon).

La figure 5.5 illustre l'adsorption de la thiourée sur le charbon activé. L'extraction de la thiourée augmente de façon parabolique avec la concentration de charbon activé. Avec 50 g de charbon par litre, 60 % de la thiourée a été adsorbée en 60 minutes. Ces résultats confirment ceux de Gabra (2) et de Yen (13), mais ils sont totalement à l'encontre de ceux de Moussoulos (4) qui rapporte qu'il n'y a aucune adsorption de la thiourée par le charbon activé.

Le tableau 5.5 contient les résultats des essais d'élution, lesquels visaient à déterminer s'il est possible de récupérer la thiourée chargée sur le charbon activé. À cette fin, on a mis en contact, pendant 60 minutes, 6.4 g de charbon activé chargé (11 % de thiourée) avec 50 cc de solution; le tout a été placé dans un Erlenmeyer et agité au régime de 500 rpm.

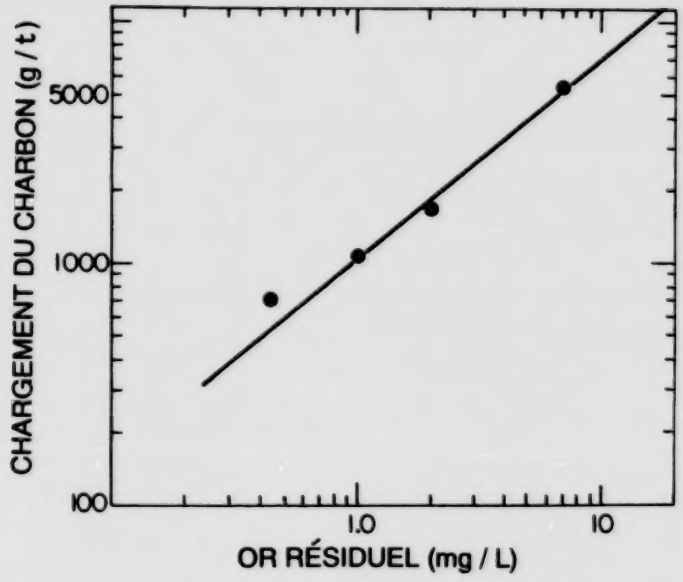


Figure 5.4 - Isotherme du chargement de l'or sur le charbon activé.
10 minutes, température ambiante, alimentation : 32 mg Au/L.

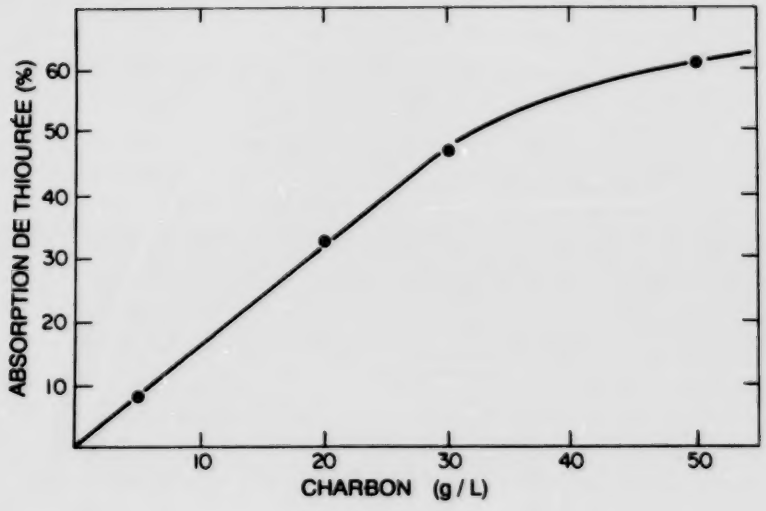


Figure 5.5 - Effet de la concentration de charbon activé sur le taux d'extraction de la thiourée contenue dans la solution.
Alimentation : 8.2 g/L de thiourée, température ambiante, contact de 60 minutes.

Tableau 5.5 – Élution du charbon activé afin de récupérer la thiourée.
60 min., 500 rpm

Éluant	Concentration de thiourée (g/L)	Élution de la thiourée (%)
Eau chaude (40 °C)	0.10	2.0
H_2SO_4, pH = 2.0	0.10	2.0
H_2SO_4, pH = 0	0.40	7.8
H_2SO_4, pH = -1.0	0.53	10.4

L'élution de la thiourée chargée sur le charbon activé n'est pas facile avec l'eau chaude ou même avec une solution acide de H_2SO_4 de pH égal à -1.0 (env. 50 %), à l'air ambiant. En fait, l'élution maximale, soit 10.4 %, a été obtenue avec une solution de H_2SO_4 à pH -1.0.

5.5 RÉSINES

5.5.1 Expérimentation

Huit résines ont été employées au cours de ces essais. Le tableau 5.6 contient les données techniques de chacune d'elles.

Les essais d'adsorption en discontinu et en colonne ont été réalisés sur les résines, sans préparation spéciale de celles-ci, si ce n'est du lavage à l'eau distillée avant l'essai. Pour les essais en discontinu, nous avons mis en contact 15 mL de résine avec 150 mL de solution dans des Erlenmeyers de 200 mL agités grâce à un agitateur-incubateur (orbital) pendant 60 minutes, à 500 rpm et 25-27°C. La solution a ensuite été filtrée et analysée à la fin de chaque expérience. La figure 5.6 illustre le montage d'une colonne d'échange ionique. Après une filtration visant à éviter l'intrusion de particules dans le circuit (soufre élémentaire), la solution or-thiourée était pompée à travers un volume donné de résine stabilisée par voie humide. Le volume de résine utilisée était de l'ordre de 2 mL à 10 mL. Le lit de résine repose sur de la laine minérale qui maintient également la résine en place. Les solutions traitées ont été recueillies dans un cylindre gradué et elles ont été analysées. Nous avons évalué le chargement des résines en mesurant la différence entre les analyses de la solution de départ et des effluents. Certaines résines ont été soumises à la coupellation afin de vérifier les résultats. L'élution en discontinu des résines a été faite avec le même appareillage que celui employé pour le chargement. Nous avons mis en contact 15 mL de résine chargée avec 50 mL de divers éluants pendant 120 minutes, à température ambiante. Dans certains cas, nous avons procédé à un second contact.

Tableau 5.6 – Données sur les résines utilisées pour l'extraction de l'or des solutions de thiourée

Résine	Fabricant	Type	Forme ionique	Groupe actif	Matrice	Distribution standard par maille
HCR-S	Dow Chemical	ECAf*	Na+	sulfonique	Styrène-DVB	20-50
50WX8	Dow Chemical	ECAf	Na+	sulfonique	Styrène-DVB	20-50
MSC-1	Dow Chemical	ECAf	Na+	sulfonique	Styrène-DVB	20-50
TG 650C	Dow Chemical	ECAf	H+	sulfonique	Styrène-DVB	22-32
AG50W-X8	Bio-Rad	ECAf	H+	sulfonique	Polystyrène	100-200
AG50W-X16	Bio-Rad	ECAf	H+	sulfonique	Styrène-DVB	200-400
Lewatit-OC1014	Bayer	inconnu#	-	carboxylique	Polystyrène-DVB	12-48
Duolite GT 73	Rohm Haas	ECAf+	H^+	carboxylique	Polystyrène	14-48

* ECAf = échangeur cationique acide fort.
\# Thiourée dans la résine.
+ ECAf = échange cationique acide faible.

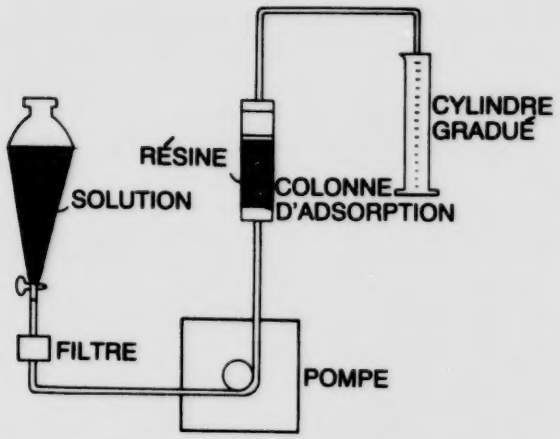


Figure 5.6 – Montage de la colonne d'adsorption pour l'extraction par échange ionique

5.5.2 Résultats

a) Chargement

Le tableau 5.7 présente les chargements obtenus à la suite d'essais en discontinu avec sept résines. Pour un rapport de 1/10 (volume de résine/volume de solution aqueuse), tous les niveaux d'extraction de l'or ont été supérieurs à 90 %, soit entre 94 % et 99 %. Le mécanisme d'échange en cause est le suivant :

$$\overline{X}^{+} + Au[SC(NH_2)_2]_2^{+} \rightleftharpoons X^{+} + \overline{Au[SC(NH_2)_2]_2}^{+}$$

où X^+ est la forme ionique de la résine. L'extraction maximale de l'or a été obtenue avec la résine AG50W-X16 de Bio-Rad, soit 98.6 %, et cette résine a également donné l'extraction la plus élevée de la thiourée, soit 13.1 %. Une des raisons justifiant ce résultat est que les grains de cette résine sont les plus petits. Toutefois, cette résine a donné le plus faible chargement d'or. Le meilleur chargement d'or a été obtenu avec la résine AG50W-X8 de Bio-Rad, mais cette performance a été assombrie par la facilité avec laquelle cette résine extrait le cuivre. Cette adsorption de la thiourée par des résines échangeuses d'ions confirme les travaux réalisés par le U.S. Bureau of Mines (11). Certains métaux, tels le fer (Fe^{3+}) et le cuivre (Cu^{2+}), forment des complexes avec la thiourée en solution et ceux-ci sont adsorbés par la résine. L'adsorption de la thiourée peut alors s'expliquer par le mécanisme suivant :

$$m\overline{X}^{+} + M[Tu]_n^{m+} \rightleftharpoons mX^{+} + \overline{M[Tu]_n}^{m+},$$

où $M[Tu]_n^{m+}$ est le complexe métal/thiourée.

Tableau 5.7 – Essais d'adsorption en discontinu pour les résines.
150 mL de liqueur mère, 15 mL de résine, 60 minutes, 25 °C

Résine	Extraction (%)				Chargement (kg/t)			
	Au	Cu	Fe	Thiourée	Au	Cu	Fe	Thiourée
Dowex 50WX8	94.6	71.8	28.1	11.1	0.819	0.62	61.3	19.52
Dowex HCR-S	93.8	79.4	29.0	11.4	0.875	0.70	64.4	19.89
Dowex TG 650C	95.1	69.2	33.1	11.1	0.890	0.65	78.0	21.10
Dowex MSC-1	94.6	71.8	28.9	11.1	0.867	0.66	66.7	20.66
Bio-Rad AG50W-X8	97.9	86.8	36.2	11.9	0.978	0.93	98.1	30.73
Bio-Rad AG50W-X16	98.6	84.4	36.4	13.1	0.760	0.70	76.1	27.08
Bayer Lëwatit OC1014	94.4	97.9	9.0	2.5	0.953	1.07	24.7	5.66
Duolité GT 73	94.3	93.2	37.1	20.4	0.903	0.99	74.7	44.07

La résine Lëwatit OC1014 de Bayer n'a pas présenté ce problème d'adsorption élevée de thiourée et a donné un chargement d'or plus élevé que la moyenne (0.953 kg/t). Le comportement de la résine Bayer avec la thiourée s'explique par la nature de ce produit. En effet, la résine Lëwatit est une résine chélatante. Le chargement le plus élevé en thiourée a été obtenu par la résine Duolite GT 73 avec 44.07 kg/t. Il est à remarquer que cette résine charge aisément le fer et elle en accapare une forte teneur avec 94 kg/t Fe. Exception faite de la résine Bayer, toutes ces résines ont d'importants chargements en fer (60 à 100 kg/t Fe). Toutefois, nous allons voir qu'au chargement à l'équilibre, la teneur en or augmente et celle en fer s'atténue considérablement.

La figure 5.7 illustre les effets du débit de la solution sur le chargement de l'or à l'équilibre sur la résine Dowex HCR-S, à température ambiante, dans une colonne d'échange ionique à alimentation par le bas. La diminution de débit se traduit par une augmentation du chargement de l'or. Les courbes 1 et 2 montrent que les isothermes, pour des débits à 12 et 6 volumes de lit/h, qui donnent des chargements maximaux de l'or de 15.9 kg/t (7.0 g/L) et de 22.6 kg/t (10.0 g/L), respectivement, après traitement par 297 et 447 volumes de lit de solution (tableau 5.8). À 3 volumes de lit/h (courbe 3), on obtient un chargement maximal d'or de 27.4 kg/t (12.1 g/L), après traitement de l'échangeur d'ions avec 675 volumes de lit de liqueur mère.

La figure 5.8 montre le chargement en or sur la résine HCR-S en fonction de la teneur en or de la solution traitée. Deux débits de solution sont illustrés, soit 12 volumes de lit/h et 6 volumes de lit/h. Un chargement en or de 2.8 kg/t se produit à 6 vol. lit/h et un chargement en or de 1.3 kg/t pour un débit de 12 vol. lit/h pour un rendement d'extraction de 95 % (1.6 mg/L Au).

La sélectivité de chargement de la résine cationique acide forte est illustrée à la figure 5.9. Trois éléments, soit l'or, le cuivre et l'antimoine ont été comparés à cause de leurs concentrations voisines (30-40 mg/L). L'or est le métal chargé le plus facilement; vient ensuite le cuivre et, en troisième lieu, l'antimoine.

Le chargement à l'équilibre de la résine HCR-S est montré au tableau 5.8. Nous voyons que, dans ce cas, les chargements respectifs de l'or, du fer et du cuivre ont passablement été modifiés par rapport aux essais en discontinu du tableau 5.7. Le chargement en or a augmenté considérablement au détriment du chargement en fer et aussi, mais de façon moins marquée, au détriment du

chargement en cuivre. L'or est chargé à 15.9 kg/t à un débit de 12 vol. lit/h et son chargement augmente à 27.4 kg/t à 3 vol. lit/h. Le fer est chargé à environ le double de l'or tandis que le cuivre reste au tiers environ du chargement en or.

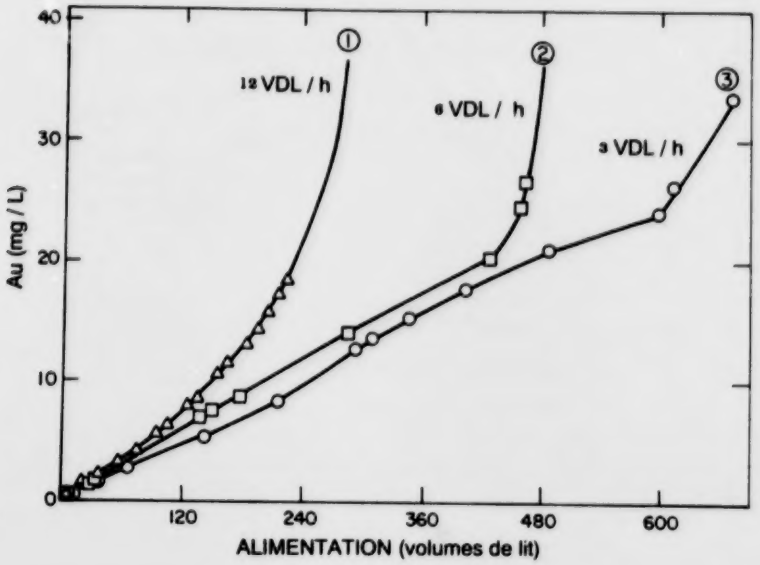


Figure 5.7 – Effet du débit sur le chargement d'or à l'équilibre sur un échangeur cationique acide fort (HCR-S). Alimentation : 31 mg Au/L, température ambiante.
VDL/h = volumes de lit/heure

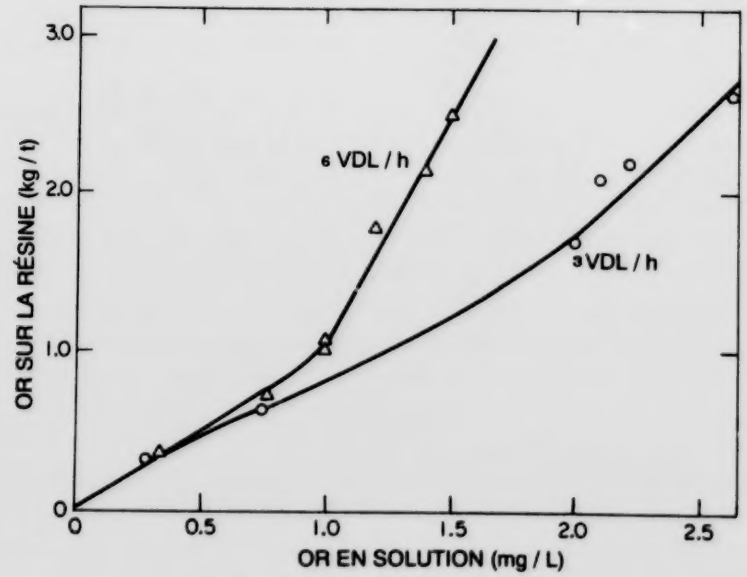


Figure 5.8 – Effet du débit sur le chargement d'or à l'équilibre sur un échangeur cationique acide fort (HCR-S). Alimentation : 31 mg Au/L, température ambiante.

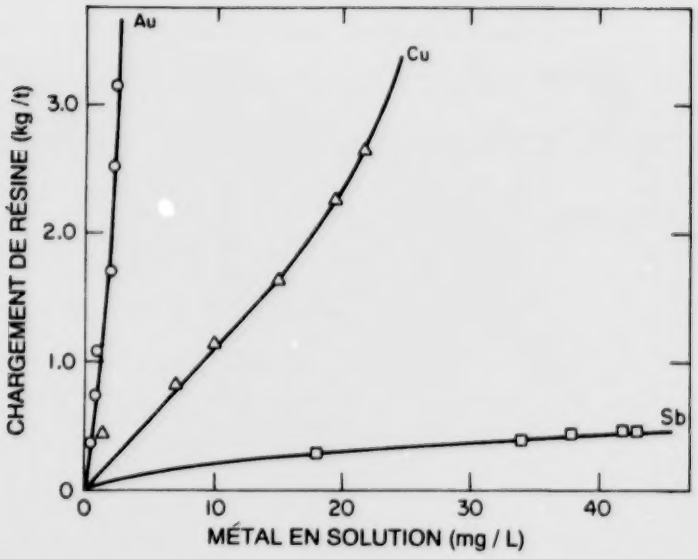


Figure 5.9 – Chargement à l'équilibre de certains métaux par un échangeur cationique acide fort (HCR-S). Débit de 12 volumes de lit/h, température ambiante.

Tableau 5.8 – Chargement à l'équilibre lors des essais d'adsorption par échange ionique en colonne. Solution d'alimentation : thiourée, 8.2 g/L, 33 mg Au/L, 40 mg Cu/L, 8.5g Fe/L

Débit (Volumes de lit/h)	Chargement (kg/t) Au	Fe	Cu	Thiourée
3	27.4	49.9	9.2	46.0
6	22.6	41.0	7.6	38.2
12	15.9	32.8	5.9	17.8

La figure 5.10 présente les courbes des points de fuite pour la thiourée et le fer, pendant le chargement sur la résine HCR-S, aux débits de 3 volumes de lit/h et de 12 volumes de lit/h. Les valeurs obtenues pour un débit de 6 volumes de lit/h ne sont pas illustrées, mais sont intermédiaires. Le chargement maximal augmente à mesure que le débit diminue. Le chargement de la thiourée atteint un équilibre à 17.8 kg/t, après 7 ou 8 volumes de lit et ce, pour un débit de 12 volumes de lit/h. Pour un débit de 3 volumes de lit/h, l'équilibre est atteint à 46.0 kg/t de thiourée après 47 volumes. Malgré une concentration du même ordre, le fer atteint l'équilibre après la thiourée et est davantage chargé par la résine.

En fait, environ 32.8 kg/t fer ont été chargés pour un débit de 12 volumes de lit/h, et ce chargement augmente à environ 50 kg/t fer pour un débit de 3 volumes de lit/h (tableau 5.8). Les points d'équilibre ont été atteints à 20 volumes de lit pour le débit le plus élevé, et à 50 volumes de lit pour le moins élevé. Le chargement de l'arsenic est demeuré faible, soit 5 kg/t pour un débit de 12 volumes de lit/h.

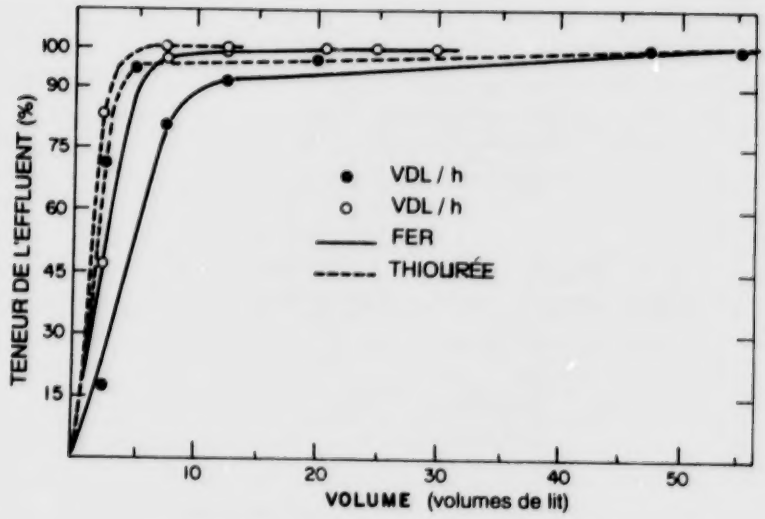


Figure 5.10 – Courbes des points de fuite pour le fer et la thiourée.
Résine Dowex HCR-S, température ambiante.

b) Élution

À l'aide de certains éluants, nous avons étudié la désorption de l'or fixé sur les résines. Nous avons employé le thiosulfate de sodium, une solution de HCl-Br, une solution de cyanure et des solutions acides de thiourée. Le tableau 5.9 contient les résultats des essais en discontinu effectués sur 15 mL de résine (Dowex HCR-S, Bio-Rad AG50W-X8, Bio-Rad AG50W-X16 et Bayer Léwatit OC1014), après un contact avec 50 mL d'éluant, pendant deux heures, à température ambiante.

Tableau 5.9 – Essais d'élution en discontinu pour certaines résines. 50 mL d'éluant, 15 mL de résine, 120 minutes, température ambiante

Résine / Éluant	Élution de l'or (%)			
	HCR-S	AG50W-X8	AG50W-X16	Léwatit OC1014
$Na_2S_2O_3$ 5%, pH = 9	73.6	85.0	18.4	12.6
HCl 4N - Br_2 2%	23.7	40.6	33.6	2.0
NaCN 0.2 M; NaOH 0.2 M	2.6	9.5	2.0	4.1
HCl 4N; thiourée 1%	8.3	5.5	2.8	2.0
H_2SO_4 0.5N; thiourée 10%	1.4	1.8	1.9	9.1

C'est le thiosulfate de sodium, en solution à 5 % à un pH de 9, qui a donné les meilleurs résultats, soit une élution de l'or de 85 % sur la résine AG50W-X8. La réextraction de l'or contenu sur la résine HCR-S a été de l'ordre de 74 %, ce qui est un bon résultat. Le traitement des résines AG50W-X16 et Léwatit OC1014 a donné des rendements d'élution inférieurs à 20 % avec le même éluant. Le mélange HCl 4N - Br_2 2 % donne une élution moyenne sur les résines Dowex HCR-S avec 24 % et Bio-Rad (AG50W-X8) avec 40 % mais a donné de piètres résultats sur la résine Bayer

(2 % extraction). Les solutions de thiourée acide, qui ont donné des résultats moyens (13) ou bons (14b, 17) selon des travaux précédents, n'ont pas donné de bons résultats lors de nos essais. Il en est de même pour la solution de cyanure qui, selon des travaux précédents (11), assure l'élution de l'or fixé sur la résine cationique Bio-Rad AG50W-X8.

Le tableau 5.10 donne les résultats d'une seconde série d'élutions, dans les mêmes conditions que précédemment.

Tableau 5.10 - Essais d'élution en discontinu pour certaines résines, second contact. 50 mL d'éluant, 15 mL de résine, 120 minutes, température ambiante

Éluant	Résine	Élution de l'or (%) HCR-S	AG50W-X8	AG50W-X16	Léwatit OC1014
$Na_2S_2O_3$ 5%, pH = 9		97.0	90.9	34.9	12.6
HCl 4N - Br_2 2%		-	59.1	60.6	3.9
NaCN 0.2 M; NaOH 0.2 M		-	11.3	4.9	6.1
H_2SO_4 0.5N; thiourée 10%		3.2	3.6	3.7	16.8

Le rendement d'élution de l'or le plus élevé a été de 97 % avec la solution de thiosulfate de sodium à 5 %, à pH de 9, sur la résine HCR-S. L'élution maximale donnée par l'éluant HCl-Br a été d'environ 61 %, sur les résines Bio-Rad (EG50W). Le cyanure de sodium ne semble guère prometteur. Toutefois, lorsque la résine AG50W-X8 est au préalable mise en contact avec une solution de HCl-thiourée, une élution supplémentaire de l'or avec la solution NaCN 0.2 M, NaOH 0.2 M a donné une extraction de l'or allant jusqu'à 90 %, avec seulement quelques volumes d'éluant. Ainsi, la mise en contact de la résine avec une solution de thiourée, comme étape de prétraitement, donne une bonne élution de l'or lorsque la résine est successivement traitée avec une solution de cyanure. On peut envisager le premier traitement comme une étape de préparation dans laquelle la solution acide retire les complexes de métaux communs. La solution de cyanure devient efficace car il y a moins d'éléments susceptibles de complexer le cyanure et l'élution devient moins dépendante de la concentration en cyanure.

5.6 EXTRACTION PAR SOLVANT

5.6.1 Expérimentation

Des essais d'agitation en discontinu ont été réalisés pour certains solvants organiques (avec un rapport aqueux-organique de un). Le diluant était du Varsol. Ces extracteurs organiques sont les suivants : dérivé du 8-hydroxyquinoline (LIX 26, Kelex 100), isodécanol, chlorure de tri-octyl méthylammonium (Aliquat 336), tri-octylamine (Alamine 336), tri-isooctylamine (Adogen 381), tributyl phosphate (TBP), acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA), acide mono-2-éthylhexyl phosphorique (M2EHPA), acide di-2,4,4-triméthylpentyl phosphinique (Cyanex 272), ester mono-2-éthyl hexyl de l'acide 2-éthyl hexyl phosphonique (PC-88A : Daihachi; SME 418 : Shell), oxyde tri-octyl phosphine (TOPO) et méthylisobutylkétone (MIBK). Après leur séparation, les phases organique et aqueuse ont été analysées par ASA.

Les essais de réextraction ont été faits avec de l'acide chlorhydrique, du tartarate de sodium, du NH_4HF_2 et de l'eau. Nous avons établi les isothermes d'extraction pour les milieux aqueux les plus prometteurs à température ambiante.

5.6.2 Résultats

a) Chargement

Dans la première série d'essais par « agitation », nous avons employé neuf extracteurs organiques, à savoir 1) LIX 26, 10 % - isodécanol , 10 %; 2) isodécanol, 100 %; 3) TBP, 50 %; 4) Kelex 100, 5 % - isodécanol, 5 %; 5) Aliquat 336, 5 % - TBP, 5 %; 6) Alamine 336, 0.05 M - isodécanol, 0.05 M; 7) Adogen 381, 5 %; 8) D2EHPA, 15 % - TBP, 5 %; 9) MIBK, 100 %. Les extracteurs les plus prometteurs sont le mélange Aliquat 336, 5 % - TBP, 5 % et le mélange D2EHPA, 5 % - TBP, 5 %. Ce dernier mélange a toutefois provoqué une précipitation en phase organique. Les autres extracteurs testés ont soit donné de piètres extractions de l'or, soit provoqué la formation de précipités, ou bien ils étaient totalement inefficaces, ce qui a été le cas du MIBK, 100 %.

Au cours de la seconde série d'essais par « agitation », nous avons utilisé différentes concentrations de D2EHPA et de TBP. Nous avons également employé d'autres formes d'acides dérivées du phosphore, c.-à-d. les acides phosphoniques et phosphiniques. Des essais additionnels ont été réalisés avec l'Aliquat 336 et le MIBK dans le but d'améliorer l'extraction de l'or. Le tableau 5.11 présente les résultats de ces essais.

Avec 10 % de TBP, l'augmentation de la concentration de D2EHPA de 25 % à 60 % améliore l'extraction de l'or de 46.6 % à 77.1 %. L'utilisation du M2EHPA avec 10 % de TBP se traduit par une légère diminution de l'extraction de l'or. L'emploi de l'acide phosphonique (PC-88A et SME 418) et de l'acide phosphinique (Cyanex 272) s'est traduit par une diminution appréciable de l'extraction de l'or. Il y a souvent eu précipitation dans la phase aqueuse ou dans la phase organique au cours des essais. Quant au TBP, seule une concentration élevée (c.-à-d. 100 %), s'est révélée efficace pour l'extraction de l'or avec une récupération de 61.9 %, mais la précipitation demeure un problème.

L'ajout de D2EHPA 15 % au TBP, 50 % permet d'augmenter la récupération de l'or à 71.4 %. Cependant, le problème de précipitation demeure, même avec du TBP à 50 % (voir le tableau 5.11). Les essais réalisés avec les mélanges Aliquat 336 - TBP, Aliquat 336 - TOPO et MIBK - D2EHPA n'ont pas donné une meilleure extraction de l'or et ces mélanges ont également provoqué la formation de précipités. En effet, le mélange Aliquat 336, 10 % avec le TBP 10 % a donné 50 % d'extraction de l'or. Le mélange Aliquat 336, 5 % avec le TOPO 50 % a seulement extrait 26 % d'or et le mélange MIBK 5 % et D2EHPA 15 % a récupéré 48 % de l'or.

Tableau 5.11 - Essai de différents extracteurs organiques pour la récupération de l'or contenu dans une solution de thiourée. Alimentation : 41 mg Au/L, rapport de phase A/O = 1

Réactifs	Extraction de l'or (%)	Observations sur les phases
D2EHPA 25% - TBP 10%	47.6	organique légèrement trouble
D2EHPA 40% - TBP 10%	73.8	organique trouble
D2EHPA 60% - TBP 10%	77.1	organique légèrement trouble
M2EHPA 40% - TBP 10%	67.1	organique légèrement trouble
SME 418, 40% - TBP 10%	17.6	aqueuse trouble, organique légèrement trouble
PC-88A, 40% - TBP 10%	23.5	aqueuse trouble, organique légèrement trouble
Cyanex 272 40% - TBP 10%	11.8	organique laiteuse
TBP 50% (dans du Varsol 140)	5.2	deux phases troubles
TBP 75% (dans du Solvesso 150)	7.3	deux phases troubles
TBP 100%	61.9	organique laiteuse
TBP 50% - D2EHPA 15%	71.4	précipités blancs dans la phase organique
Aliquat 336, 10% - TBP 10%	50.0	-
Aliquat 336, 5% - TOPO 50%	26.2	précipités à l'interface
MIBK 85% - D2EHPA 15%	47.6	organique laiteuse et précipités

Tableau 5.12 - Cinétique d'extraction de l'or contenu dans une solution de thiourée avec un mélange de D2EHPA à 40 % et de TBP à 10 %. Alimentation : 33 mg Au/L, température ambiante, rapport de phase A/O = 2

Essai	Durée (s)	Composition de la phase organique Au (mg/L)	Fe (mg/L)
1	10	32	86
2	30	32	100
3	60	33	110
4	120	32	140
5	180	33	150
6	300	33	180
7	360	31	500
8	720	30	830

Les essais cinétiques pour l'extraction de l'or par un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 % indiquent que l'équilibre est atteint en moins de 10 secondes (voir le tableau 5.12). La prolongation du temps de contact de la phase organique avec la phase aqueuse s'est traduite par une augmentation de la récupération du fer. Si le temps de contact est inférieur à 5 minutes, il est possible de garder la

concentration de fer dans le milieu organique à moins de 200 mg/L pour un rapport de phase A/O de 2. L'augmentation de la température a pour effet de diminuer le taux d'extraction de l'or, mais d'augmenter celui du fer, comme l'indique le tableau 5.13. Il n'y a aucun avantage à accroître la température lorsque l'on emploie de tels réactifs pour l'extraction par solvant.

Tableau 5.13 – Effet de la température sur l'extraction de l'or avec un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 %. Temps de contact : 3 minutes. Alimentation : 41 mg Au/L

Rapport de phase A/O	Température (°C)	Extraction (%) Or	Extraction (%) Fer	Temps de séparation (s)
3/1	ambiante	42.4	15.0	120
1/3	ambiante	75.8	8.5	100
3/1	50	12.1	24.0	30
1/3	50	51.5	12.8	15

Le tableau 5.14 illustre également la cinétique d'extraction du mélange D2EHPA 40 % et TBP 10 % mais, cette fois-ci, pour une solution de thiourée synthétique. L'extraction de l'or atteint également son équilibre après 10 secondes et compte 38 % de récupération. Passé 31 secondes, il semble qu'il y ait tendance à une réextraction de l'or vers la solution (l'extraction diminue de 38 à 32 %, mais cela est mineur, compte tenu de la précision analytique).

Tableau 5.14 – Cinétique d'extraction des métaux contenus dans une solution synthétique de thiourée avec un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 %. Alimentation : 114 mg Au/L, 31 mg Ag/L, 3.17g Fe/L, 44 mg Cu/L, 39 mg Zn/L et 12 mg Pb/L, thiourée 2.2 g/L. pH : 1.0

Essai	Durée (sec)	Composition de la phase aqueuse Au (mg/L)	Ag (mg/L)	Fe (g/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)
1	10	71	31	3.17	44	39	12
2	30	72	31	3.12	43	38	12
3	60	74	31	3.03	44	38	12
4	120	77	31	3.01	44	39	12
5	300	75	31	3.00	43	38	12
6	720	74	31	2.99	43	39	12

L'argent, le zinc, le plomb et le cuivre ne sont pas extraits du tout. Quant au fer, son extraction est minime et atteint 7 % après 12 minutes (720 secondes).

La figure 5.11 présente l'isotherme à l'équilibre de l'extracteur D2EHPA 40 % mélangé au TBP 10 %. Les données à l'équilibre ont été obtenues en faisant passer le rapport de phase A/O de 1/5 à 20/1. Cette figure indique que l'extraction de l'or par ce mécanisme nécessitera cinq étapes afin de réduire la concentration du métal précieux de 43 mg/L à 2 mg/L, avec un rapport de phase A/O de 1. Cette figure indique également que la capacité de chargement de l'extracteur est de l'ordre d'environ 100 mg Au/L. Le tableau 5.15 donne les résultats pour des extractions successives (A/O=1) de l'or contenu dans la solution de thiourée.

L'extraction par ce solvant (D2EHPA 40 % - TBP 10 %) démontre une certaine sélectivité pour l'or. La majeure partie du fer et du cuivre est demeurée dans la phase aqueuse. Le chargement maximal en or de la phase organique semble se situer autour de 85 à 90 mg/L. Par ailleurs, les compositions relatives de fer et de cuivre sont de 560 mg/L et de 0.5 mg/L, respectivement. Les concentrations de fer et de cuivre ont donc été réduites de 16 et 44 fois respectivement, tandis que l'or a été concentré par deux fois.

Nous voyons par l'examen de la figure 5.12 et des tableaux 5.14 et 5.15 que l'extraction de l'or diminue à mesure que la charge du solvant augmente, que ce soit en mettant successivement en contact le même solvant avec de la solution riche ou encore en mettant en contact ce solvant avec la solution riche dans un rapport A/O croissant. En effet, les six contacts successifs font passer l'extraction de l'or de 68 % à 2 %. Tandis que la charge du solvant monte de 28 mg Au/L à 85 mg Au/L (tableau 5.15). Dans le cas du rapport A/O croissant de 1/5 à 20/1, la charge du solvant monte de 10 mg Au/L à 99 mg Au/L (fig. 5.12).

Afin de préciser l'influence des impuretés sur le système, une autre isotherme a été construite à partir d'une solution synthétique de thiourée (39 mg Au/L, 7 g/L thiourée, pH 1.2) (voir fig. 5.12). Nous voyons que le système arrive à saturation pour une valeur en or passablement faible, soit ~100 mg Au/L, ce qui est comparable au système contenant des impuretés. Par conséquent, la saturation du solvant est causée par l'occupation des sites disponibles, ce qui entraîne sa faible capacité à charger le complexe Au(I)thiourée.

L'acidité du système joue un rôle lors de l'extraction de l'or comme nous le montre la figure 5.13. L'augmentation du pH de 1.2 à 2 unités puis à 4 unités provoque une augmentation de l'extraction de 66 % à 85 % puis à 88 %. Si le pH atteint 5 unités, il ne semble plus y avoir d'augmentation de l'extraction de l'or et cela est relié au fait que la précipitation du système est tellement importante à cette valeur qu'elle freine la hausse de l'extraction de l'or.

Tableau 5.15 - Extractions successives de l'or contenu dans la solution de thiourée avec un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 %. A/O = 1, température ambiante, temps de contact = 2 minutes. Alimentation : 41 mg Au/L, 9.0 g Fe/L et 22 mg Cu/L

Contact	Composition de la phase organique (mg/L)			Extraction (%)
	Au	Fe	Cu	Au
1	28	130	< 0.5	68
2	48	220	< 0.5	49
3	61	320	< 0.5	39
4	72	390	< 0.5	27
5	84	490	< 0.5	29
6	85	560	< 0.5	2

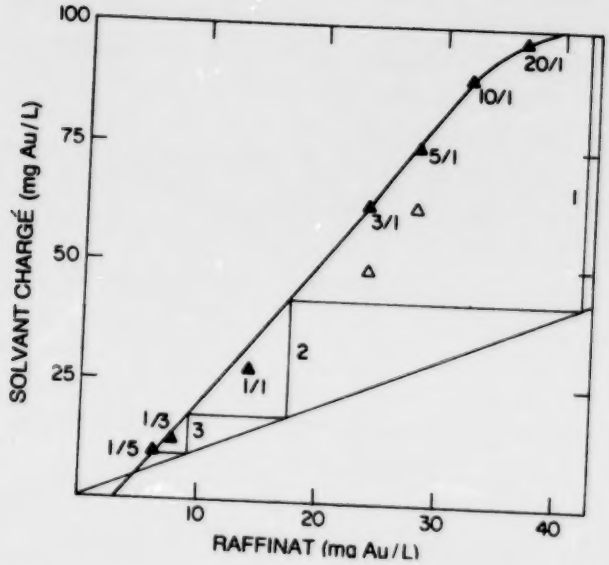


Figure 5.11 – Isotherme à l'équilibre pour l'extraction de l'or à l'aide d'un mélange D2EHPA 40 % – TBP 10 %. Température ambiante. Alimentation : 43 mg Au/L.

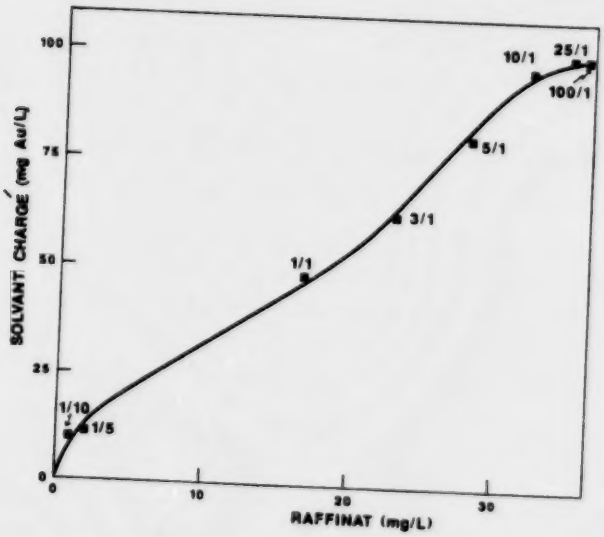


Figure 5.12 – Isotherme à l'équilibre pour l'extraction de l'or à l'aide d'un mélange D2EHPA 40 % – TBP 10 % pour une solution de thiourée synthétique. Température ambiante. Alimentation : 39 mg Au/L, pH : 1.2, thiourée : 7 g/L.

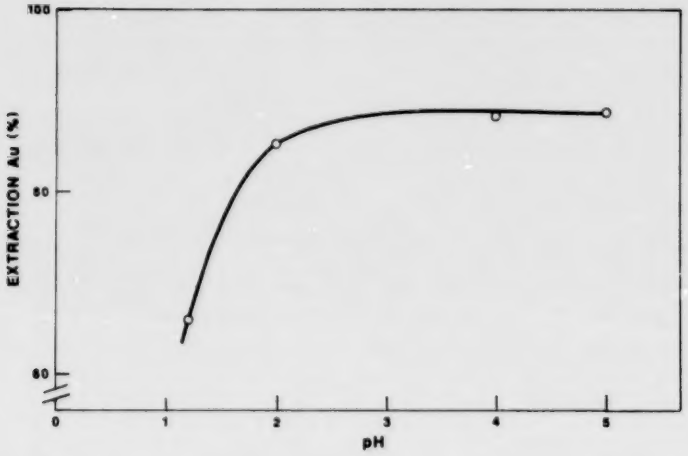


Figure 5.13 – Effet du pH sur la récupération de l'or avec D2EHPA 40 % – TBP 10 %. A/O = 1, température ambiante, 3 minutes, alimentation : 34 mg Au/L.

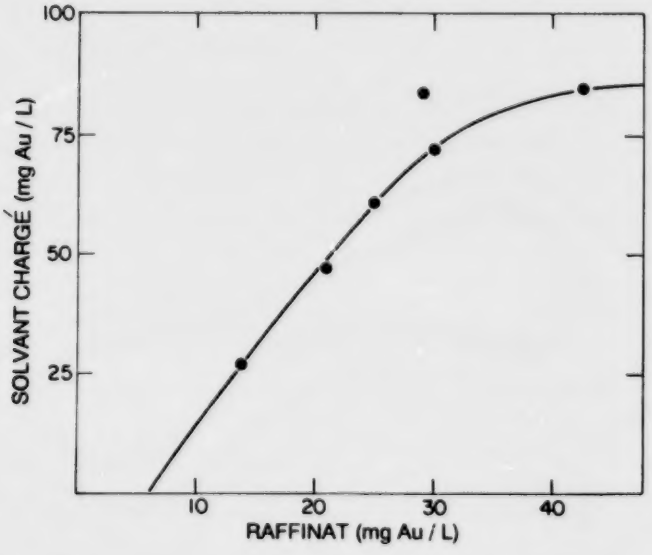


Figure 5.14 – Extractions successives de l'or contenu dans la solution de thiourée à l'aide d'un mélange de D2EHPA 40 % et de TBP 10 %. A/O = 1, température ambiante, 2 minutes. Alimentation : 41 mg Au/L.

b) Élution

Le tableau 5.16 donne les résultats des essais visant à réextraire l'or de la phase organique. L'acide chlorhydrique a donné les meilleurs résultats. L'acidification du système provoque une augmentation de la récupération de l'or. Une solution d'eau distillée élue 33 % de l'or. L'acide chlorhydrique à

5 % et à 10 % extrait respectivement 62 % et 82 % de l'or. Le HCl 20 %, avec un rapport A/O de 1, a permis de réextraire près de 85 % de l'or. Lorsque l'on excède HCl 20 %, il se produit une diminution de l'extraction. Nous obtenons 80 % de récupération avec du HCl 30 % et cela diminue à 67 % avec du HCl 10 %. L'acide citrique à 10 % a donné une réextraction de 27 %, mais a provoqué une certaine précipitation dans la phase organique. Le tartarate de sodium à 10 % et le NH_4HF_2 5 % ne semblent pas être efficaces pour la réextraction de l'or contenu dans la phase organique.

Tableau 5.16 – Essai de réextraction de l'or contenu dans le mélange D2EHPA 40 % – TBP 10 %. A/O = 1, température ambiante, 3 minutes, alimentation : 51 mg Au/L

Réactif	Extraction de l'or (%)
Eau	33
HCl 5%	62
HCl 10%	82
HCl 20%	84
HCl 30%	80
HCl 40%	67
Tartarate de sodium 10%	-
NH_4HF_2 5%	-
Acide citrique 10%	27

La réextraction optimale de l'or est donc donnée par une concentration de HCl se situant entre 10 % et 20 % et équivaut probablement à 85 %, pour un ratio A/O de 1. Toutefois, la réextraction du fer augmente avec l'accroissement de l'acidité. La réextraction de l'or avec un réactif faiblement acide présente donc un avantage à cet égard. En diminuant le rapport de phase A/O à 1/10, nous avons obtenu une réextraction de l'or de 98 % avec du HCl 10 % pour ce mélange organique.

Le tableau 5.17 illustre la cinétique de réextraction de l'or contenu dans le mélange D2EHPA et TBP par de l'acide chlorhydrique 10 %. Nous voyons que 95 % de l'or est extrait de l'organique après une minute de contact et que la prolongation du temps de contact n'apporte pas d'augmentation de rendement. Fait à remarquer, la composition de l'organique influe sur le rendement, car dans ce cas-ci nous obtenons 98 % de réextraction avec un organique contenant 42 mg Au/L et seulement 82 % lorsque l'organique contient 51 mg Au/L.

Tableau 5.17 – Cinétique de réextraction de l'or contenu dans le mélange D2EHPA 40 % et TBP 10 % avec du HCl 10 %. Organique : 42 mg Au/L, 290 mg Fe/L et 2 mg Cu/L, rapport de phase A/O = 1

Essai	Durée (min)	Composition de la phase aqueuse (mg/L) Au	Fe	Cu	Extraction Au (%)
1	1.0	40	10	1	95
2	3.0	38	9	0.5	90
3	5.0	40	11	1	95
4	15.0	38	12	1	90

La figure 5.15 présente l'isotherme de réextraction, à température ambiante, pour une phase organique contenant 86 mg Au/L. Une solution de HCl 10 % réextrait rapidement le solvant chargé et fait passer sa charge de 86 mg Au/L à 2 mg Au/L (88 %) en cinq étapes, pour un ratio de phase A/O d'environ 3.

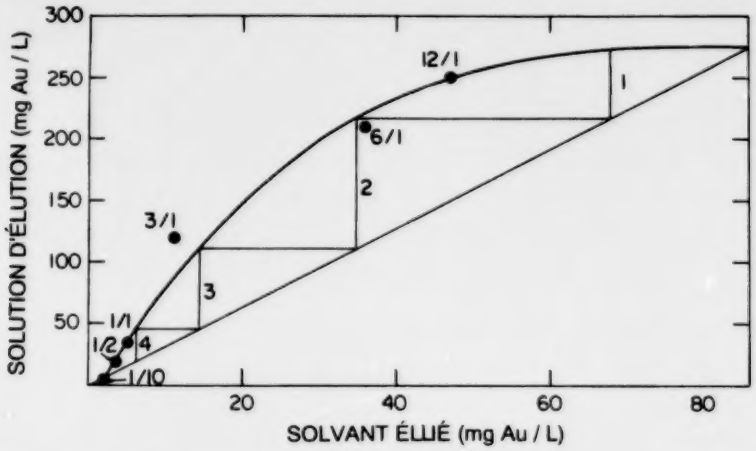


Figure 5.15 - Isotherme de réextraction de l'or contenu dans un mélange D2EHPA - TBP avec du HCl 10 %. Temps de contact : 3 minutes, température ambiante, alimentation : 86 mg Au/L

5.7 DISCUSSION

5.7.1 Cémentation

Le rendement obtenu par cémentation avec l'aluminium se compare à ceux enregistrés lors de travaux précédents (1, 11), soit une extraction de l'or de 98.1 %. Le cément final a une teneur en or équivalant à celle mentionnée par van Lierde, soit 2 %. Il est possible d'obtenir des teneurs plus élevées de métaux précieux dans le cément si la concentration du métal argent ou or dans la solution est élevée, ce qui réduit les besoins en poudre d'aluminium (8-11).

Une des raisons de la faible teneur en or du cément réside dans le fait que d'autres métaux tels que le cuivre sont précipités simultanément comme le montre la figure 5.1. Une autre raison est que la poudre d'aluminium est en partie passivée par la couche d'alumine formée à sa surface et, en conséquence, elle n'affiche qu'une surface active réduite pour cémenter l'or. Les essais pour activer la surface de la poudre par lavage à la soude caustique n'ont pas été très concluants (tableau 5.4).

Des travaux parrallèles (1b) ont porté sur l'optimisation de la précipitation de l'or par une poudre d'aluminium. Le traitement préalable de la liqueur par du SO_2 a permis d'éviter une contamination du cément par le soufre élémentaire qui précipite de la solution. Deuxièmement, l'atomisation de la poudre permet d'optimiser sa surface et de la rendre plus active. Finalement, une précipitation par étape est nécessaire afin d'éviter une redissolution de l'or et permettre une meilleure extraction. Malgré tout, le cément obtenu n'a pas présenté de forte teneur (~ 8-10 % par déduction des résultats obtenus).

Les essais ont indiqué que la poudre de zinc ne convient pas à ce type de solutions en raison de la forte évolution d'hydrogène et de la forte consommation d'acide et également en raison de la formation possible d'arsine. Nous considérons que les travaux réalisés par les autres écoles sur le sujet n'ont qu'une valeur académique.

Le traitement pyrométallurgique d'un cément de plomb en vue d'en extraire l'or est plus attrayant que le traitement d'un cément d'aluminium parce que l'alumine possède un point de fusion beaucoup plus élevé que le plomb. Malheureusement, l'emploi d'une fine poudre de plomb n'est pas efficace dans le cas des solutions sulfuriques avec des extractions très faibles. L'utilisation de grenaille de plomb permet de hausser la récupération d'or au-delà de 70 %. L'utilisation de grenaille ou d'enduit de plomb s'accompagne d'une diminution de la teneur en or, ce qui rend cette méthode peu prometteuse.

L'utilisation de fer pour cémenter est peu souhaitable, que se soit sous forme de plaque ou encore de laine. La solubilité de ce métal dans une solution de thiourée entraîne une consommation de réactifs importante (lixiviant et acide) et le produit obtenu n'aura pas une très grande teneur en métaux précieux.

La faible teneur en or du cément d'aluminium rend moins attrayant le traitement de ce dernier. Afin d'appliquer avec succès cette technique, il faut accroître la teneur en or du cément et diminuer la consommation d'aluminium. À cet égard, citons l'utilisation efficace de la cémentation sur l'aluminium pour l'extraction de l'argent (5). Dans ces solutions, la teneur en argent est plus élevée que la teneur habituelle en or rencontrée dans les liqueurs aurifères (2-10 ppm). Par conséquent, il y a diminution de la consommation d'aluminium et augmentation de la qualité du cément.

Toutefois, nous devons garder à l'esprit qu'il y a risque de formation d'arsine, si l'arsenic est présent en solution. C'est particulièrement le cas pour les solutions acides où il y a évolution d'hydrogène. C'est pourquoi il convient de faire preuve de prudence dans la mise en place de systèmes appropriés utilisant des techniques de cémentation.

5.7.2 Charbon activé

L'isotherme de la figure 5.4 montre que la capacité de chargement en or du charbon est réduite lorsque la concentration en charbon augmente. En effet, 99 % de l'or est récupéré pour un chargement de 0.79 kg/t et 79 % Au est extrait pour un chargement de 5 kg/t. Les essais réalisés avec le charbon activé montrent que les ions concurrents (tels que le fer, le cuivre et l'arsenic) sont facilement chargés. La thiourée est également chargée lors du processus (fig. 5.5). Cela devient problématique. Fleming a démontré auparavant (20) l'influence distincte et combinée des ions métalliques complexés sur le chargement du complexe or(I)thiourée et leur effet désastreux. La capacité de chargement du charbon peut être réduite de 90 % dans certains cas. Pesic (30) a aussi montré l'effet néfaste de l'augmentation de la concentration de thiourée sur le chargement en or. Ceci met dès lors en cause l'utilisation du charbon pour récupérer l'or d'une solution de thiourée, notamment à cause de la baisse de capacité du charbon et de la perte de thiourée.

Les travaux menés afin de voir quelle est la nature et la forme de l'or sur le charbon activé (voir annexe) nous portent à croire que l'or ne subit pas de transformation lors du chargement et qu'il est

présent sous la forme $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$. Les travaux de Fleming (29) et de Schmidt *et al.* (15b) vont dans le même sens et concluent que l'or est bien chargé sous la forme du complexe or(I)thiourée. Le modèle qui décrit le chargement de l'or à l'équilibre est celui de Langmuir d'après Pesic (30). L'équation de Languir est exprimée par :

$$g = \frac{QbC}{1+bC} \quad \text{où}$$

g = quantité de métal adsorbé/gramme de sorbant

Q = capacité maximale du sorbant
b = constante reliée à l'énergie d'adsorption
C = concentration à l'équilibre du soluté et de la solution

Nos efforts pour éluer la thiourée du charbon ont été vains (tableau 5.5) et contredisent les dires de Schulze sur l'élution de la thiourée avec de l'eau tiède ou acidifiée. Pas plus de 10 % de la thiourée a été réextraite. Les impuretés métalliques chargées sur le charbon nécessiteront une élution préalable à celle de l'or afin d'obtenir une meilleure qualité de la solution d'or qui sera acheminée au raffinage.

Nous n'avons pas poussé plus loin nos travaux sur l'utilisation du charbon activé car nous croyons que son intégration dans un circuit de thiourération est difficile.

Cependant Huyhua et Gundiler (11b) ont trouvé que le fer ferreux et l'ion manganeux n'affectent pas le chargement du charbon en présence d'oxone. Le comportement peut être attribuable à la présence d'oxone mais les raisons sont obscures.

Il pourrait être avantageux d'utiliser le charbon activé dans un circuit de thiourération, mais il faudrait cependant que la lixiviation à basse teneur en thiourée soit réalisable et aussi la thiourée ne perturberait pas trop le chargement en métaux précieux. Le temps de contact de la pulpe est aussi critique dans l'opération (Nouvelle-Galles du Sud) et il semble que lorsqu'il est limité à une courte période, la thiourée n'est pas chargée à outrance.

5.7.3 Résines

a) Chargement

Les résines macroporeuses chargent habituellement plus l'or que les résines cationiques ordinaires. Les résines MSC-1, Léwatit OC1014 et Duolite GT 73 sont toutes macroporeuses (voir tableau 5.6) et, en effet, elles donnent de meilleures extractions (tableau 5.7) avec respectivement 94.6 %, 94.4 % et 84.3 %. La résine Dowex HCR-S a donné le plus faible chargement de thiourée soit 19.9 kg/t parmi les résines à groupe actif sulfonique, tout en donnant un chargement d'or intéressant (0.875 kg/t). Selon des essais préliminaires, le chargement de la thiourée sur la résine dépend de sa concentration en solution. En fait, le chargement de thiourée sur la résine HCR-S a diminué de 5 kg/t lorsque l'on a fait passer la concentration initiale de thiourée de 8 g/L à 5 g/L dans les mêmes conditions expérimentales.

La figure 5.7 nous montre que le débit de solution est décisif sur le chargement en or à l'équilibre. Lorsque le débit augmente, le chargement en or diminue. À 3 volumes de lit/h, un chargement de 27.4 kg Au/t est atteint et il diminue à 15.9 kg Au/t si le débit atteint 12 vol. lit/h.

Les analyses de la résine par coupellation confirment les chargements calculés en prenant la différence entre la composition des solutions traitées et celle des solutions d'alimentation. La figure 5.8 illustre le chargement d'or sur la résine HCR-S en fonction de la quantité d'or dans la solution traitée. Une extraction de l'or de 95 % (environ 1.6 mg/L dans la solution traitée) se traduit par un chargement de 2.8 kg Au/t pour un débit de 6 volumes de lit/h, et de 1.3 kg Au/t pour un débit de 12 volumes de lit/h. Des chargements plus élevés impliquent un débit de solution plus faible comme le montrent les figures 5.7 et 5.8. Ces chargements de l'or sont inférieurs à ceux obtenus lors de travaux précédents (13); ils dépendent de la concentration de thiourée dans la liqueur mère et des ions concurrents. Une concentration accrue de thiourée réduit la capacité de chargement des échangeurs (11). Les concentrations élevées d'ions concurrents, tels les ions de fer et d'arsenic, réduisent le nombre de sites utilisables dans l'échangeur d'ions.

Afin d'optimiser l'inventaire de résine, on peut utiliser une circulation de solution plus lente qui donne un chargement élevé en or. En fait, un chargement de l'or de 5 kg/t donnera une extraction d'environ 90 %, pour un débit de 6 volumes de lit/h. L'or qui demeure en solution ne pose pas de problème, car il faut recycler la liqueur de lixiviation pour que le traitement soit économique.

La figure 5.9 illustre la sélectivité de la résine cationique acide forte HCR-S. Nous avons pu comparer les trois éléments (or, cuivre et antimoine) en raison de leurs concentrations similaires dans la solution (de l'ordre de 30 à 40 mg/L). Selon les données, l'échangeur d'ions est davantage sélectif pour l'or que pour le cuivre et l'antimoine. Toutefois, le cuivre est chargé plus facilement que l'antimoine par l'échangeur ionique. Le tableau 5.8 montre le chargement à l'équilibre pour les complexes or-thiourée, fer-thiourée et cuivre-thiourée ainsi que la thiourée totale. Nous voyons que le chargement en fer est plus important (environ 2 fois) que celui en or et que celui du cuivre est trois fois moins important que celui de l'or. Cette performance est bonne compte tenu des concentrations relatives de chaque espèce. La sélectivité d'une résine pour un ion plutôt que pour un autre dépend principalement de la taille de l'ion. D'après les travaux précédents (25), le complexe cuivre-thiourée est d'ordre 4, soit $Cu[SC(NH_2)_2]_4^{2+}$. Ce complexe cuivre-thiourée pourrait être vraisemblablement plus gros que le complexe or-thiourée, et il est donc moins adsorbé par la résine. Selon ces résultats, le complexe antimoine-thiourée pourrait être plus gros que le complexe ionique or-thiourée. Jusqu'à présent, nous n'avons trouvé aucune information sur le complexe antimoine-thiourée. Le chargement du cuivre à l'équilibre est trois fois moins élevé que celui de l'or (tableau 5.8). Malgré le fait que la concentration de fer dans la solution d'alimentation soit 250 fois supérieure à celle de l'or, le chargement du fer par la résine n'est pas plus de deux fois supérieur à celui de l'or. Cette caractéristique illustre également la sélectivité de la résine.

Lorsque le chargement par la résine des métaux communs comme le fer atteint son équilibre, il peut être modifié. En fait, la résine continue à charger l'or, mais une certaine partie du fer chargé peut être éluée en même temps par la solution de thiourée. Le chargement du fer change donc, dans le temps, et il oscille autour d'une certaine valeur. Par conséquent, il est plus aisé d'évaluer le contenu en métaux communs par coupellation.

La composition de la solution est l'aspect le plus important qui influe sur le chargement de l'or par un échangeur ionique donné. La concentration en thiourée, les ions concurrents et le contenu en or ont une incidence sur l'équilibre. Malgré les concentrations élevées en fer, en thiourée et en arsenic, la

résine continue à charger le complexe or-thiourée même lorsqu'elle semble saturée par ces contaminants concurrents. L'échangeur cationique acide fort démontre une bonne sélectivité pour le complexe or-thiourée. La concentration de métaux communs, tels le fer et le cuivre, influence le chargement à l'équilibre par un mécanisme d'ions concurrents. L'augmentation de la concentration en fer pourrait réduire le chargement maximal à l'équilibre de la moitié de sa valeur, comme l'ont indiqué Becker *et al.* (17). Il est possible d'obtenir des chargements d'or importants de l'ordre de 20 g/L de résine, avec une liqueur mère contenant 1 g Au/L, mais ce résultat est difficile à obtenir avec les solutions actuelles, lesquelles contiennent une concentration importante de métaux communs et seulement de 30 à 40 mg Au/L.

b) Élution

Les solutions d'élution les plus prometteuses sont la solution de thiosulphate avec 97 % de récupération de l'or et la solution de cyanure avec 90 % d'extraction (tableaux 5.9 et 5.10). Toutetois le cyanure reste quand même indésirable à cause de son caractère toxique. Les résines les plus faciles à éluer sont la HCR-S et AG50W-X8. Cette élution peut être faite à température ambiante et ne requiert qu'environ 6 volumes de lit d'éluant. Le mélange HCl-Br n'a pas donné de résultats intéressants avec seulement 60 % d'élution de l'or.

L'élution de la thiourée semble donc dépendre de l'acidité de la solution et de la concentration en thiourée. Jusqu'à présent, ce sont les résines HCR-S et Léwatit 0G 1014 qui ont démontré la plus grande facilité d'élution avec cette liqueur (tableau 5.9). Il est possible que l'accroissement de la concentration d'acide, mentionnée par d'autres chercheurs (2), et de la concentration en thiourée (11b) permettent d'améliorer cette étape. Nous n'avons pas effectué d'essais de réextraction avec une solution de 6 M $HCl/NaClO_2$, mentionnée dans un article comme étant un éluant efficace (17), en raison de la formation de chlore et du coût élevé des réactifs associés aux étapes d'extraction et de préparation à l'aide de cet éluant.

Nous avons analysé les effets de la solution de thiosulfate afin de déterminer si cet éluant pouvait encrasser un échangeur cationique acide fort. Les résultats n'indiquent aucune chute marquée de la capacité de chargement par la résine ou de l'efficacité de la réextraction.

L'emploi des résines cationiques acides fortes semble plus prometteur que celui du charbon activé en solution de thiourée. L'échangeur ionique ne provoque pas de fortes pertes de thiourée au cours du chargement comme c'est le cas avec le charbon activé. En outre, la résine cationique est plus sélective que le charbon activé. L'extraction électrolytique en continu de l'or, au cours de la phase d'élution (électroélution), accélère l'enlèvement de l'or fixé sur la résine échangeuse d'ions (26, 27). Il serait avantageux d'étudier l'électroélution ainsi que le degré d'extraction de l'or offert par cette technique.

On ignore quelle est la perte de résine au cours du procédé de résine en pulpe. Les études sur l'attrition physique au cours des étapes d'extraction et sur le craquage osmotique pendant l'élution ainsi que sur la régénération pourront fournir des données sur ces facteurs. Ces points sont également en train d'être évalués pour l'intégration de la résine à un circuit de cyanuration. Les résines échangeuses d'ions sont d'ailleurs perçues comme le substitut du charbon activé. Toutefois, il semble

que l'URSS devance le monde occidental avec cette technologie car elle serait utilisée dans ce pays depuis une bonne dizaine d'années.

5.7.4 Extraction par solvant

a) Chargement

Une gamme assez variée d'extracteurs organiques ont été essayés pour récupérer l'or d'une solution de thiourée. Mentionnons, entre autres, les extractants chélatants (LIX 26 et Kélex 100), les extractants solvatants (TBP et TOPO), un extractant de la classe Kétone (MIBK) et les extractants acides (D2EHPA, M2EHPA, PC 88A, SME 418 et Cyanex 272), les extractants amines ternaires (Adogen 381) et quaternaires (Aliquat 336) et finalement un extractant quaternaire d'un sel d'ammonium (Alamine 336).

Un amine quaternaire (Aliquat 336) et un extractant acide (D2EHPA) ressortent du groupe par leur meilleure performance. Parmi les autres acides dérivés des acides du phosphore, c.-à-d. le M2EHPA, le Cyanex 272 et le PC 88A, le M2EHPA donne la meilleure extraction avec 67 % lorsque mélangé avec un conditionneur (agent solvatant) comme le TBP. En effet, il se rapproche du D2EHPA qui a extrait 77 % d'or lorsque mélangé à du TBP (D2EHPA 60 % - TBP 10 %) (voir tableau 5.11). Les autres dérivés de l'acide phosphorique ont eu une faible performance, n'excédant pas 23 % de récupération.

Quant à l'amine ternaire (Aliquat 336), il a fait encore moins bien que le M2EHPA avec 50 % d'extraction de l'or. Le TBP ne peut être utilisé seul, comme extractant, à cause de la formation importante d'une troisième phase malgré son rendement de 62 %. Les autres extractants ont démontré une faible performance ou encore un problème de précipitation et n'ont pas été retenus.

Le système optimal s'est avéré le D2EHPA à 40 % avec TBP à 10 % Varsol), soit un amine quaternaire avec un agent solvatant. L'extraction de l'or parvient rapidement à l'équilibre, soit en 10 secondes (tableaux 5.12 et 5.13). Il n'y a pas lieu de prolonger le contact. Le système démontre une sélectivité pour l'or; l'argent, le cuivre, le zinc et le plomb ne sont pas extraits (tableau 5.13). Toutefois, le fer est extrait et la cause probable de ceci est l'abondance du fer par rapport aux autres métaux (~100 fois plus concentré) et aussi sa bonne disposition à l'extraction.

En général, l'extractibilité d'un métal ou d'un complexe par un extractant acide augmente parallèlement avec sa tendance à s'hydrolyser et l'extraction optimale est obtenue juste avant l'hydrolyse (28). La figure 5.13 corrobore cette assertion. En effet, l'extraction du complexe or-thiourée augmente jusqu'à pH 4 environ et c'est justement dans cette région que ce complexe a tendance à s'hydrolyser. De plus, pour un extracteur acide, le mécanisme d'extraction est le suivant (28) :

$$Me^{n+} + n\overline{HE} \rightleftharpoons \overline{MeE_n} + nH^+$$

où Me^{n+} est le métal et l'extracteur acide est HE.

Nous voyons donc que l'extracteur libère des ions hydroxyles pour récupérer le métal. Ainsi, l'augmentation de l'acidité a tendance à favoriser l'équilibre vers la droite et défavoriser l'extraction métallique.

Un autre fait explique également la diminution de l'extraction avec l'acidité. L'augmentation de l'acidité implique également une augmentation de la concentration d'ions SO_4^{2-}. Les ions sulfates sont reconnus comme ayant l'effet le plus marqué sur les extractants acides (28). Ainsi, la hausse de la quantité d'ions SO_4^{2-} fait chuter l'extraction. Des travaux japonais (31) ont également souligné l'effet nocif des ions sulfates sur l'extraction du complexe or-thiourée.

L'évaluation de la capacité de chargement du mélange D2EHPA à 40 % et TBP à 10 % (fig. 5.11 et 5.12) nous montre un problème de chargement dû à une capacité de seulement 100 mg Au/L. Cette valeur devrait être de l'ordre de 10 à 40 g/L (évaluée théoriquement avec un rapport 5:1) ou tout au moins de l'ordre du gramme/L. Ce problème se rencontre souvent à la formation d'une troisième phase et nous avons d'ailleurs observé la formation d'une phase légèrement laiteuse dans l'organique. Toutefois, la formation d'émulsion ou de « crud » n'a pas été observée. La nature du diluant peut également affecter la solubilité du complexe métallique chargé par l'extracteur (28). Dans ce cas-ci, le diluant est le Varsol. Nous ne sommes toutefois pas certain de la cause réelle de cette faible capacité à charger l'or.

La faible solubilité du complexe or-thiourée représente un problème dans ce cas. Il faudrait étudier l'effet d'autres diluants tel que le kérosène ainsi que celui d'agents modifiants afin d'augmenter la solubilité au complexe or-thiourée et la capacité de l'extracteur pour le charger.

b) Élution

La réextraction de l'or contenu dans le mélange D2EHPA - TBP se fait efficacement avec de l'acide chlorhydrique. Le système optimal est HCl 20 % avec 84 % d'extraction de l'or, mais il est préférable d'utiliser du HCl 10 %, car il a moins tendance a réextraire le fer et possède un rendement voisin avec 82 % (tableau 5.16). L'action de l'acide lors de l'élution s'explique par la réaction mentionnée précédemment. En effet, l'équilibre est déplacé vers la gauche, l'or est libéré et le solvant est reconditionné. Notons également que l'eau a la capacité d'éluer l'or. En effet, 33 % de l'or a été réextrait avec de l'eau distillée.

L'isotherme de réextraction de la figure 5.15 nous montre qu'il est possible d'obtenir une liqueur d'élution titrant environ 280 mg Au/L pour le point de fuite. Dans ce cas, la teneur moyenne en fer et en cuivre est respectivement de 14 mg/L et de 3 mg/L. Pour élaborer une réextraction de l'or d'un organique, nous aurions, d'après cette figure, besoin de cinq étapes avec une réextraction globale de 98 % et un extracteur traité puis recirculé avec une teneur en or de 2 mg/L.

Compte tenu que la solubilité du complexe or-thiourée pose un problème de solubilité dans le cas du mélange extracteur D2EHPA - TBP, nous avons quand même réalisé une purification remarquable pour l'extraction de l'or. En effet, nous doublons la concentration de l'or avec l'extraction par solvant et réduisons de 16 fois la teneur en cuivre et de 44 fois celle du fer. Lors de la réextraction, cette concentration en or est élevée d'un facteur 7 tandis que la teneur en cuivre est maintenue à <3 mg/L et celle en fer réduite d'un facteur de 600 fois environ.

L'extraction par solvant fait donc preuve d'une bonne sélectivité pour l'or contenu dans une solution de thiourée. L'étape de réextraction permet également d'accroître la concentration en or et de purifier la solution, car les autres ions demeurent dans la liqueur de lixiviation.

RÉFÉRENCES

1. Van Lierde, A., Ollivier, P. et Lesoille, M. « Développement du nouveau procéde de traitement pour le minerai de Salsigne »; Ind. Min., Les Tech. 399-410; 1982.

1b. Raudsepp. R. « Cementation of gold onto atomized aluminum from acid thiourea solutions »; Proc. Int. Symp. Crystal. Precip.; 5-7 oct. 1987, Saskatoon; 297-306; 1987.

2. Gabra, G. « Leaching of gold from pyrite and calchopyrite concentrate using acidified thiourea »; 23e Conf. ann. métall. CIM, réimpression; Québec; août 1984.

3. Bodson, F.J.J. « Traitement des matières sulfureuses en vue de récupérer les métaux y contenus »; Brevet français 2476137; février 1981.

4. Moussoulos. L., Potamianos, N. et Kontapoulos, A. « Recovery of gold and silver from arseniferous pyrite cinders by acidic thiourea leaching »; Proc. Met.: Mining, Extrac. Process.; 27-29 fév. 1984; L.A., Cal.; 1984.

5. Deschênes, G. et Ghali, E. « Gold leaching by thiourea in chalcopyrite concentrate and chalcopyrite residue »; présenté à la 25th Ann. Conf. Metall, CIM, Toronto, 17-20 août 1986.

5b. Deschênes, G. et Ghali, E. « Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea »; Hydromet; 20:179-202;1988.

6. Yen, W.T. et Wyslouzil, D.M. « Gold extraction from refractory ore by pressure oxydation and thiourea leach »; 17th Can. Min. Process., Ottawa, Ontario; 1985.

7. Hisshion, R.J. et Waller, C.G. « Recovering gold with thiourea »; Min. 237-42; sept. 1984.

8. Randol, Int. Ltd. « Vivier Plant : Ag flotation and thiourea leach »; Gold and Silver Recovery Innovations, annexe 1, 497-502; nov. 1981.

9. Chen, C.K., Lung, T.N. et Wang, C.G. « A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation »; Hydromet. 5:207-502; 1981.

10. Anon, « Sonora's gold mine looks major »; The Northern Miner 70:35:1-21; 1984.

11. Simpson, W.W., Peterson, L. et Sandberg. T.G. « Gold and silver recovery from thiourea leach solutions »; Proc. Pac. Nortwest Met. Min. Conf.; Portland, Or.; avril 1984.

11b. Huyhua, J.C. et Gundiler, I.H., « Recovery of gold and silver from acidic thiourea solutions »; réimpression, TMS/SME Ann. Meet.; N.O., Louisiane; 1986.

12. Laskorin, B.N. *et al.* « The liquid extraction of complex compounds of gold and silver from alkaline solutions »; Dok. Ak. Nauk SSSR, 39:1170-1172; 1961.

13. Yen, W.T. et Wyslouzil, O.M. « Gold recovery from thiourea solution »; Proc. Gold and Silver Recovery Forum 85; Santa-Fe, N.M.; oct. 1985.

14. Schulze, R.G. « New aspects in thiourea leaching of precious metals »; J.Met. 6:62-65; 1984.

14b. Schulze, R. « Hydrometallurgical extraction of precious metals using Thiourea »; Germ. Pat. DE 3401961A; 1984.

15. Tataru, S. « Précipitation par cémentation de l'or en solutions acides »; Rev. Roum. Chimie 13:1043-49; 1968.

15b. Schmidt, R., Barbagelata, F. *et al.* « Adsorption of gold from acid thiourea solutions on activated charbon »; Int. J. Min. Proc. 23: 253-64; 1988.

16. Wen, C.D. « Studies and prospects of gold extraction from carbon bearing clayey ore by the thiourea process »; Proc. XIV Int. Min. Process. Cong. Can.; 17-23 oct. 1982; II 8.1-8.11 Toronto; 1982.

17. Becker, E., Knothe, M. et Lobel, J. « Gold recovery from non-metallic secondary raw materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers »; Hydromet. 11:265-75; 1983.

18. Chernyak, A.S., Ovchinnikova, O.V. *et al.* « Sorption of gold by inorganic ion exchangers from thiourea solutions »; Zh. Prikl. Khim. 50:8:1783-6; 1977.

19. Bek, R.Y. et Lavrova, T.A. « Kinetics of gold and silver electrodeposition from complex thiourea and thiocyanate electrolyte - nature of the maximum on the polarisation curve of gold electrodeposition in thiourea solutions »; Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Izv. 6:102-6; 1971.

20. Maslii, A.I., Bek, R.Y. *et al.* « Pilot tests and implementation of electrolytic gold extraction from commercial regenerated products »; Tsvet. Met. 14:8:79-81; 1973.

21. Bek, R.Y. *et al.* « Possibility of using the electrolytic elution process for ion-exchange extraction of gold and silver »; Tsvet. Met., 82-83; 1972.

22. Groenewald, T. « Electrochemical studies of gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold(I)-thiourea complex ions »; J. Appl. Electrochem. 5:71; 1975.

23. Bek, R. et Zamyatin, A.P. « Experimental study of the factors governing the efficiency of porous cathodes in metal extraction from dilute solution »; Electrokimiya 20:6:854-857; 1984.

24. Zamyatin, A.P., Zherebilov, A.F. et Varentov, V.K. « Two-stage electroextraction of precious metals from thiourea solutions »; Sov. J. of Non-Ferrous Met. 6:4-46; 1983.

25. Sillen, L.G. et Martell, E. « Stability constants of metal ion complexes »; the Chemical Society, Londres; 1964.

26. Fridman, I.D. *et al.* « Regeneration of an AP-2 anion exchanger in the ion exchange extraction of gold »; Sov. J. Non-Ferrous Met. 12:12:70-74; 1971.

27. Fleming, C.A. et Cromberge, G. « The elution of auro-cyanide from strong and weak base resins »; J.S. Afr. Inst. Min. Metall. 84:91:269-280; 1984.

28. Ritcey, G.M. et Ashbrook, A.W. « Solvent Extraction–Principles and Applications to Process Metallurgy », Partie 1; Elsevier Science, Pays–Bas; 1984.

29. Fleming, C.A. « The recovery of gold from thiourea leach liquors with activated carbon »; Proc. Int. Symp. Gold Metall., 259–277; août 1987; Winnipeg; 1987.

30. Pesic, B. et Wey, J.E. « Carbon adsorption of silver from acidified thiourea solution »; SME Ann. Meet.; New Orleans, Louisiane, 2–6 mars; réimpression; 1986.

31. Shibata, J., Tachibana, M., Sano, M. et Nishimara, S., « Recovery and concentration of gold from a thiourea leach solution »; Proc. ISEC '87; 3–5 déc. 1987, Osaka; 69–74; 1987.

RÉSUMÉ

Ce chapitre présente les résultats d'essais permettant l'évaluation des méthodes de récupération de l'or des solutions de thiourée. La cémentation métallique avec une poudre d'aluminium et une poudre de plomb, l'adsorption par charbon activé, l'échange ionique avec des résines cationiques et l'extraction par solvant organique ont été étudiés.

La cémentation avec une poudre d'aluminium est efficace et donne une extraction élevée (98 %) contrairement à la poudre de plomb qui s'est révélée inefficace en milieu sulfurique. La qualité du cément d'aluminium est cependant faible. Le charbon activé récupère pratiquement tout l'or (99 %) mais il occasionne une perte importante de thiourée en adsorbant celle-ci. Les résines cationiques extraient l'or sélectivement et l'élution est assez facile. Les solutions de thiosulfate et de cyanure sont des éluants efficaces. Un mélange d'acide di-2-éthyl hexyl phosphorique (40 %) et de tributylphosphate (10 %) permet une extraction sélective de l'or. Le recouvrement du métal précieux contenu dans l'organique se réalise facilement avec une solution d'acide chlorhydrique. L'extraction et la réextraction sont fonction de l'acidité du système.

Chapitre 6 :
PRÉCIPITATION PAR L'HYDROGÈNE DE L'OR ET DE L'ARGENT CONTENUS DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE THIOURÉE ET DANS DES SOLVANTS ORGANIQUES

6.1 INTRODUCTION

La cémentation métallique est utilisée depuis un siècle dans l'industrie de l'or et de l'argent. Dans le cas du procédé Merrill-Crowe (1), on utilise du zinc en poudre pour récupérer ces métaux à partir d'une solution de cyanure; cependant, l'aluminium en poudre est plus pratique dans le cas d'une solution acide de thiourée (2). L'application commerciale du charbon en pulpe (CEP) avec l'électrolyse a commencé dans les années 70 avec certaines améliorations apportées aux travaux de Zadra (3) et elle est maintenant largement répandue dans l'industrie de l'or.

De nouveaux systèmes d'extraction sont appliqués (4, 5, 6, 7) ou proposés (8) pour récupérer l'or et l'argent des solutions de raffinage des métaux précieux. L'or contenu dans le produit organique est récupéré par cémentation, réduit avec de l'acide oxalique, extrait par hydrolyse ou réduit avec de l'anhydride sulfureux ou de l'hydrogène.

Différentes méthodes peuvent être appliquées pour récupérer l'or et l'argent à partir d'une solution acide de thiourée (9, 10, 11). Il s'agit de la cémentation, de l'utilisation de charbon activé, des résines, de l'extraction à l'aide de solvants organiques et de l'électrolyse. On a également proposé la neutralisation à un pH supérieur à 6.5 par addition d'un réactif alcalin (12). Bodson a fait breveter l'utilisation d'aluminium en poudre (13) pour récupérer l'or et l'argent. Cette méthode donne des extractions élevées, mais la qualité du cément est parfois mauvaise. L'emploi de plomb en poudre est totalement inefficace dans les solutions sulfuriques alors que le zinc en poudre est inapproprié dans les liqueurs acides de thiourée (11). L'utilisation de charbon activé (14) présente deux inconvénients sérieux : l'adsorption de la thiourée et des impuretés sur le charbon, et la difficulté de désorber l'or et l'argent, comme nous l'avons vu précédemment. Pour récupérer efficacement l'or à partir du charbon, on suggère de brûler la matière chargée, ce qui augmente le coût de l'opération. Il y a également beaucoup de choses que l'on ne sait pas sur la désorption de la thiourée et sur la réactivation du charbon.

Les résines échangeuses d'ions (de type cationique acide) offrent une bonne récupération de l'or; la thiourée s'y fixe en moins grande quantité et la désorption est plus facile qu'avec le charbon activé. Elles pourraient donc être utilisées lors d'une étape d'épuration dans le traitement avec la thiourée. L'extraction par solvant organique constitue également une méthode de récupération sélective (11) de l'or avec laquelle la désorption est facile (détails au chapitre précédent).

La méthode consistant à faire augmenter le pH au-delà de 6.5 pour récupérer l'Au et l'Ag à partir de la solution de thiourée n'est pas appropriée (12). En effet, à ce pH, la thiourée est moins stable et se décompose. La quantité d'acide qu'exige cette méthode est énorme car, si l'on veut recycler la liqueur d'extraction, le pH doit d'abord être ajusté aux environs de 2.

L'électrolyse permet de récupérer commercialement l'or et l'argent à partir de la solution de thiourée (15). Dans le circuit, la thiourée sert à désorber une résine anionique chargée. Une électrolyse en deux étapes doit être effectuée pour assurer une récupération élevée et des cellules de conception spéciale doivent être utilisées (11).

La réduction sous pression pour récupérer l'or et l'argent constitue une option intéressante en raison de sa sélectivité et de la possibilité de faire précipiter les métaux précieux. On a déjà utilisé la réduction par la pression sous atmosphère d'hydrogène pour récupérer le platine, le rhodium, le palladium (16) et l'argent (17) à partir de solutions aqueuses. Les chercheurs ont constaté que les complexes de chlorure, d'acétate et d'éthylène formés avec les métaux sont réduits mais que les métaux précieux complexés au cyanure ne peuvent précipiter à cause de la stabilité de ces complexes. En milieu organique, l'or est récupéré suivant la même technique (18).

Dans ce chapitre nous traiterons de l'utilisation de la réduction sous l'action de l'hydrogène gazeux pour faire précipiter l'or et aussi l'argent contenus dans une solution de thiourée. Ce sont les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des réactions qui sont étudiées ici.

6.2 CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES

On peut exprimer de la façon suivante la réaction de l'hydrogène gazeux avec un ion métallique :

$$Me^{n+} + n/2\ H_2 \rightleftharpoons Me + nH^+ \qquad (6.1)$$

où Me représente le métal.

Cette équation peut être divisée comme suit :

$$Me^{n+} + n\ e \rightleftharpoons Me \qquad (6.2)$$

$$n/2\ H_2 \rightleftharpoons nH^+ + n\ e \qquad (6.3)$$

Le potentiel de ces réactions est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E^\circ - RT\ \ln\frac{\pi P}{\pi R} \qquad (6.4)$$

La réaction de réduction du complexe or(I)thiourée en solution acide est la suivante :

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + \tfrac{1}{2}\ H_2 \rightleftharpoons Au + 2\ SC(NH_2)_2 + H^+ \qquad (6.5)$$

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + e \rightleftharpoons Au + 2\ SC(NH_2)_2 \quad E^\circ = 0.380\ V \qquad (6.6)$$

et

$$1/2\ H_2 \rightleftharpoons H^+ + e \qquad E° = 0.000\ V \qquad (6.7)$$

À partir des équations 4, 6 et 7, nous obtenons :

$$E_{Au[SC(NH_2)_2]_2^+/\ Au} = 0.380 - 0.0592 \log \frac{[SC(NH_2)_2]^2}{[Au[SC(NH_2)_2]_2^+]} \qquad (6.8)$$

Une étude de la thermodynamique du système met en évidence dans quelle mesure la réaction a tendance à se produire et jusqu'où elle va (19). La figure 6.1 représente un diagramme du potentiel de chaque système en fonction du pH :

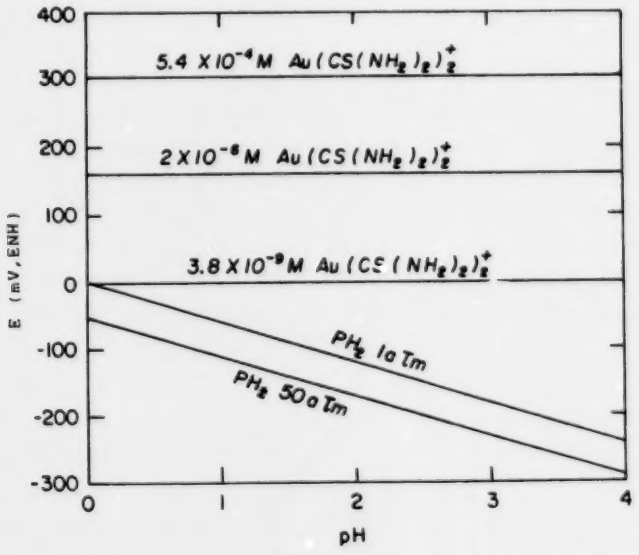


Figure 6.1 – Potentiel du complexe or(I)thiourée et de l'hydrogène. Thiourée 0.1 M, 25 °C

Dans cette figure, nous n'avons présenté que les pH allant de 0 à 4 car la thiourée n'est stable qu'à l'intérieur de cet intervalle. On peut également affirmer que, entre 1 et 100 atm, l'effet de fugacité de la pression partielle de l'hydrogène est négligeable et qu'aux faibles concentrations, le coefficient d'activité est égal à 1.

Du point de vue thermodynamique, il est possible de réduire le complexe or(I)thiourée avec de l'hydrogène (fig. 6.1). L'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène (de 1 atm à 50 atm) favorise la réduction. Lorsque la concentration du complexe or(I)thiourée diminue, la différence de potentiel par rapport à l'hydrogène est également réduite. Le point d'intersection des deux systèmes correspond à la fin de la réduction à un pH donné. Lorsque la pression de H_2 égale 1 atm, il y a une intersection avec la droite correspondant au complexe or(I)thiourée à pH 0. La concentration du complexe or(I)thiourée est alors de 3.8×10^{-9} M, ce qui signifie que l'or peut être réduit jusqu'à

0.001 ppm à 25 °C. Toutefois, la surtension de l'hydrogène influe sur son action réductrice et elle n'a pas été prise en considération dans la figure parce que l'information qui existe dans la littérature est insuffisante pour préciser ce point.

6.3 EXPÉRIMENTATION

6.3.1 Réduction par l'hydrogène

La solution synthétique d'or-thiourée a été préparée à l'aide d'eau distillée deux fois. Nous avons ajusté le pH de la solution par addition d'acide sulfurique concentré provenant de la compagnie BDH (qualité ASC). De la thiourée obtenue auprès d'Anachemia (qualité ACS) a été dissoute dans le milieu acide. Pour obtenir le complexe or-thiourée, nous avons ajouté du chlorure d'or (Johnson Matthey Ltd.) à cette solution (tableau 6.1). Dans certains cas, des impuretés, comme de l'argent, du cuivre et du fer ont été ajoutées sous forme de sulfates. Le charbon activé, en poudre, et le nickel, en poudre, ont été fournis par Anachemia; le platine se présentait sous la forme de fil de platine platiné.

Le solvant extracteur qui a servi pour les essais de réduction par l'hydrogène est composé d'un mélange D2EHPA 40 % et TBP 10 %. L'extracteur a été mis en contact avec une solution de lixiviation dans un rapport A/O = 10 durant 2 minutes. L'extracteur chargé a la composition qui est donnée au tableau 6.1.

Les essais de réduction des solutions aqueuses ont été effectués à l'aide d'un autoclave Parr standard de 1 litre en titane (figure 6.2). Nous avons utilisé un manchon en verre et les parties métalliques immergées étaient soit en titane type 12, soit en titane non allié. La solution a été filtrée juste avant les expériences à l'aide d'un filtre Millipore (0.45 μm). L'autoclave a été purgé avec de l'azote ultra pur et il a été chauffé à la température appropriée. L'addition de solide au système (Pt, Ni, C) a été effectuée avant le chauffage. Lorsque la température désirée a été atteinte, nous avons introduit de l'hydrogène ultra pur au moyen d'un tube immergé dans la solution. Le système a été dépressurisé juste au-dessus de la pression atmosphérique afin de purger l'azote du système, puis nous avons réglé la pression d'hydrogène au niveau souhaité et nous avons démarré l'agitation. Nous avons maintenu la pression à un niveau constant pendant toute la durée de l'essai. Des échantillons ont été prélevés à intervalles requis, filtrés sur des filtres Millipore (0.45 μm) et le solide a été lavé à l'eau distillée. Nous avons dosé l'or et les autres métaux en solution par analyse au plasma à couplage inductif (four à plasma induit par haute fréquence ou PIHF). Un schéma du montage est illustré à la figure 6.3. Le précipité a été examiné par fluorescence des rayons X, par microscopie électronique et par diffraction des rayons X.

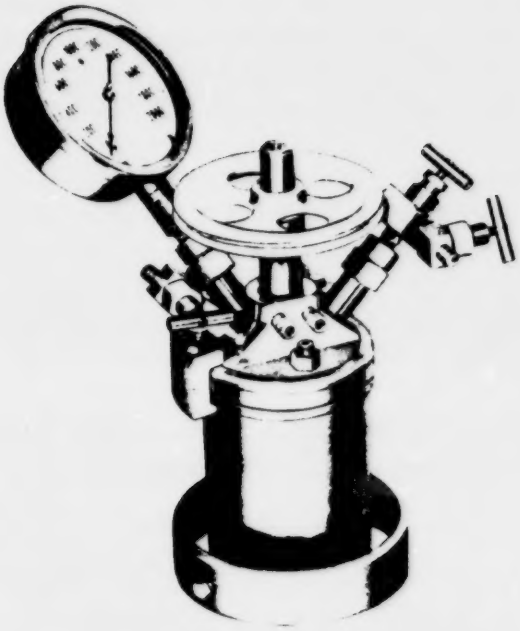


Figure 6.2 – Autoclave en titane (1 L) utilisé pour les essais de réduction par l'hydrogène

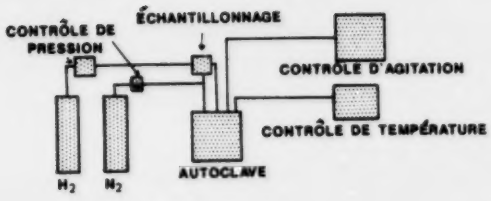


Figure 6.3 – Schéma du montage pour les essais de réduction sous pression

Dans le cas des essais effectués sur la phase organique (TBP - D2EHPA) chargée d'or, un autoclave en laiton (Parr Instrument) d'une capacité de 150 mL a été utilisé. Un manchon en verre sert de contenant (150 mL) pour le solvant. La procédure de préchauffage et d'échantillonnage est similaire à celle utilisée pour les essais en milieu aqueux. Toutefois, un revêtement protecteur a été mis sur l'agitateur et les tubes d'échantillonnage afin de minimiser la corrosion causée par l'organique.

Le dosage de la thiourée contenue dans la solution a été réalisé par titrage avec de l'iodate de potassium à l'aide d'une électrode spécifique à l'iode (9). Afin d'éviter les problèmes d'interférence lors du titrage, nous avons évacué l'hydrogène en solution par un barbotage à l'azote.

Le tableau suivant nous montre la composition des solutions de thiourée utilisées pour les expériences :

Tableau 6.1 - Composition des solutions de thiourée et du solvant extracteur employés pour les essais de réduction sous pression

	Solution		Solvant
Composition	SYN-1	SYN-2	
Thiourée	7.0	6.9-7.1	-
Au (mg/L)	58	101-107	77-97
Ag (mg/L)	54-61	-	-
Fe (mg/L)	27	-	53
Cu (mg/L)	26	-	2.7
pH	1.5	1.4	-

6.3.2 Étude électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'un potentiostat Wenking (70HC3) relié à un moteur de réglage Wenking (SMP69) pour l'étude voltamétrique. Un enregistreur Omnigraphic 2000 X-Y ainsi qu'un enregistreur X-t (Yokogawa 3066) ont également été utilisés. Le montage est illustré à la figure 6.4. Nous avons réglé la température grâce à un bain thermostatique qui faisait circuler de l'eau à température constante à travers la gaine extérieure de la cellule électrolytique en verre. Pour réduire le gradiant de concentration au minimum, nous avons choisi une cellule électrolytique ayant une capacité d'un litre. La figure 6.5 schématise la cellule d'électrolyse.

Pour minimiser l'oxydation de la thiourée, nous nous sommes servi d'une cathode constituée d'une tige en or pur (99.99 % Au) et d'une électrode auxiliaire en plomb. L'électrode de référence est une électrode saturée Na_2SO_4/Ag, Ag_2SO_4(ISI V47E). La cathode est faite de ciment plastique Buehler. Le raccord électrique a été fait au moyen d'un fil de cuivre relié à la tige d'or ($\emptyset$ =2.47 mm) avec une résine conductrice époxy (K20, Hysol) (fig. 6.6).

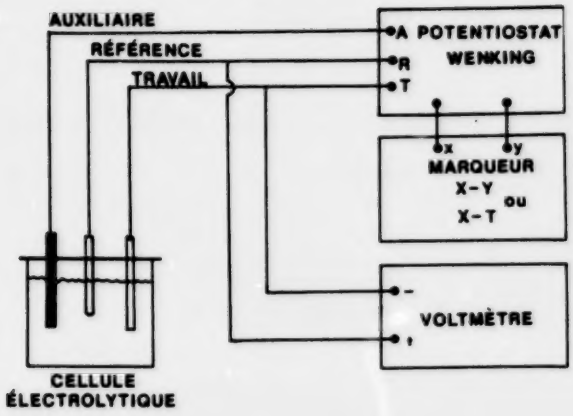


Figure 6.4 – Montage électrochimique

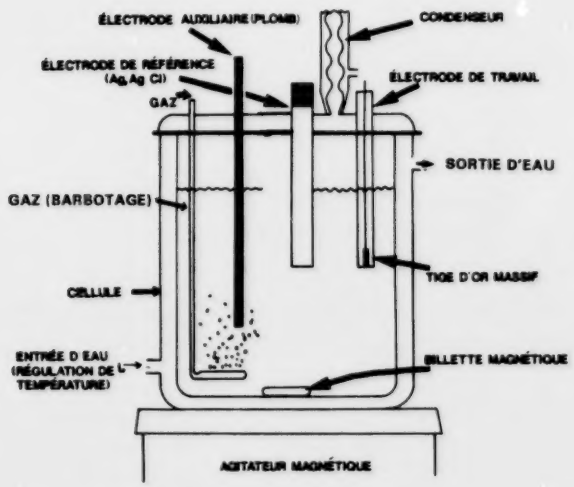


Figure 6.5 – Cellule électrolytique

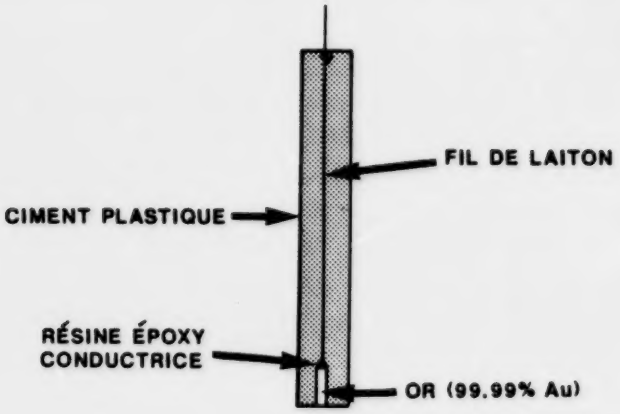


Figure 6.6 – Schéma de l'électrode de travail pour l'étude électrochimique

6.4 RÉSULTATS

Partie I : Milieu aqueux

6.4.1 Pression et température

La figure 6.7 représente la précipitation de l'or à partir d'une solution de thiourée sous une pression d'H_2 de 2 060 kPa à 95 °C, différents éléments étant ajoutés pour favoriser la récupération. La courbe supérieure montre la précipitation de l'or lorsque rien n'est ajouté au système. La cinétique est plutôt lente et environ 25 % de l'or sont récupérés après six heures. Il n'y a pas eu de placage de l'or sur la surface des parties métalliques (titane) immergées dans la solution, mais une certaine quantité de poudre d'or s'y est accumulée sous forme d'agrégats. Si nous poursuivons l'hydrogénation pendant 24 heures, il est possible de récupérer 75 % de l'or. Aucune détérioration de la thiourée n'a été observée à la fin de l'essai et l'analyse par titrage a confirmé ce point. La deuxième courbe montre que l'addition de charbon activé en poudre (20 mg/L) accroît la précipitation de l'or. Environ 38 % de l'or ont précipité après six heures. Les particules de charbon agissent comme des germes pour améliorer la réduction de l'or. Il est improbable que le chargement du charbon soit la seule raison de cette amélioration parce que la capacité de chargement devrait s'élever jusqu'à 625 kg/t pour que l'on puisse affirmer cela. On a constaté que l'anthraquinone accélérait la réduction du nickel sous l'action de l'hydrogène (20), mais cette substance ne semble pas du tout améliorer la réduction du complexe or(I)thiourée. La précipitation en présence de germes d'or (85 mg/L) ne s'est pas révélée très différente de la précipitation sans germe. Toutefois, il est possible que des concentrations plus élevées de germes soient nécessaires pour produire un effet.

L'utilisation d'un fil de platine platiné (150 mg/L) améliore considérablement la précipitation. Environ 97 % de l'Au précipitent en l'espace de deux heures. Le platine ne se solubilise pas; ce n'est donc pas la cémentation qui permet de récupérer l'or, mais plutôt la réduction par l'hydrogène, catalysée avec le platine. Le platine est d'ailleurs bien connu comme catalyseur des réactions

d'hydrogénation (19). L'emploi d'un agitateur en acier inoxydable accélère également la précipitation de l'or. Environ 98 % de l'or précipitent en l'espace d'une heure. Au cours de l'expérience, de l'or se dépose à la surface de l'agitateur.

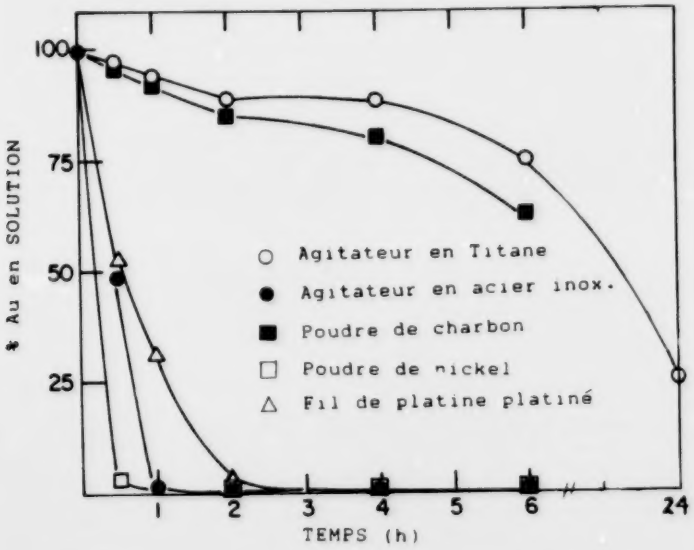


Figure 6.7 – Effet de différents éléments sur la récupération de l'or par réduction avec l'hydrogène. Pression H_2 : 2 060 kPa, thiourée : 7.0 g/L, pH : 1.38, 95 °C, 450 rpm, 103 mg Au/L

L'utilisation de nickel en poudre (40 mg/L) donne les meilleurs résultats puisqu'on obtient à peu près la même récupération d'or (98 %) en l'espace de 40 minutes. Le nickel est également connu comme catalyseur de l'hydrogénation (19). Toutefois, il se dissout pendant la réaction, ce qui peut indiquer un phénomène de cémentation, en plus de la corrosion du nickel dans la solution acide.

La figure 6.8 illustre l'effet de la température (50 °C, 95 °C et 120 °C) sur la précipitation de l'or par l'hydrogène (70 kPa) en présence de platine. L'augmentation de la température occasionne une augmentation de la vitesse de précipitation. Les récupérations à 50 °C, 95 °C et 120 °C sont respectivement de 27 % Au, 81 % Au et 97 % Au après deux heures. Notons que la précipitation de l'or est rapide à 120 °C dans les premières 60 minutes et ralentit par la suite. En effet, près de 85 % Au est réduit dans ce laps de temps. À 95 °C, la réduction est pratiquement linéaire tandis qu'à 50 °C, elle est beaucoup plus lente.

La figure 6.9 montre la courbe d'Arrhénius pour la réduction de l'or(I)thiourée en présence de platine platiné, la pression de H_2 étant de 70 kPa. L'énergie d'activation de la réaction, calculée à partir de la pente de la courbe, est égale à 6.1 kcal/mole. Lorsque l'on utilise du platine ordinaire au lieu du platine platiné, la précipitation est nettement plus lente, ce qui indique que la surface du catalyseur joue un rôle critique dans le processus.

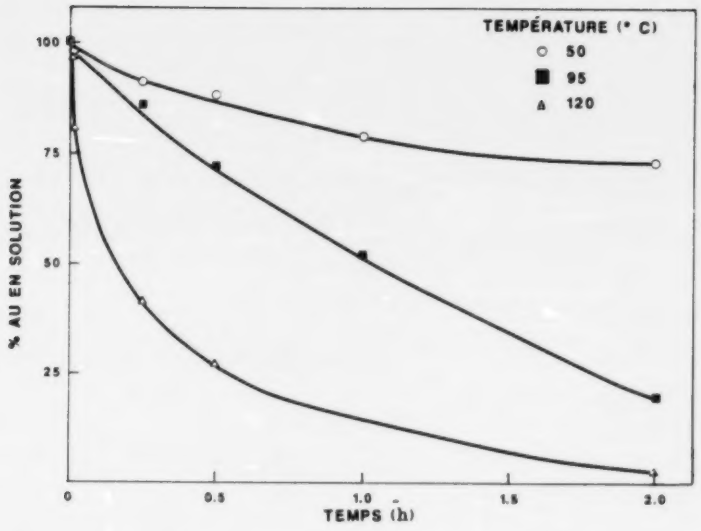


Figure 6.8 – Effet de la température sur la récupération de l'or par l'hydrogène. Pression de H_2 : 70 kPa, 450 rpm, fil de platine

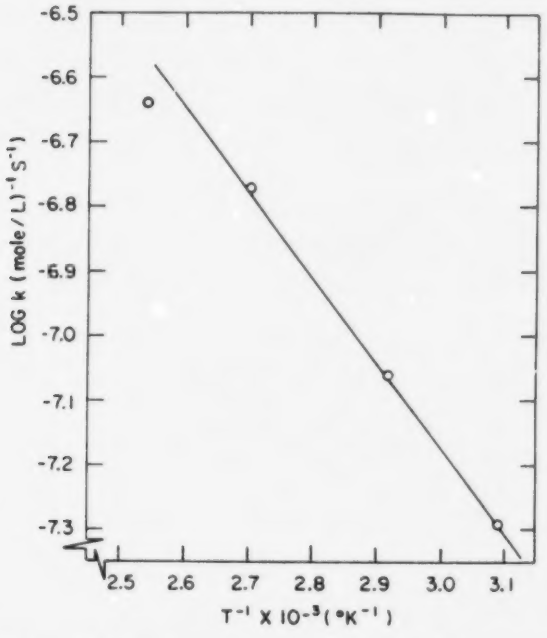


Figure 6.9 – Courbe d'Arrhénius montrant l'effet de la température sur la vitesse de précipitation de l'or en présence de platine platiné. Pression de H_2 : 70 kPa

L'effet de la température sur la précipitation de l'or par l'hydrogène est illustré à la figure 6.10 pour un système utilisant une poudre de nickel à 70 kPa H_2. La cinétique de réduction de l'or ainsi que l'extraction augmentent avec la température jusqu'à 95 °C. En effet, après 30 minutes, les températures de 28 °C, 35 °C, 50 °C et 95 °C ont permis de précipiter respectivement 25 % Au, 60 % Au, 87 % et 99 % Au. Après deux heures, la récupération devient équivalente pour les températures de 35 °C jusqu'à 95 °C, soit 99 % Au tandis qu'à 28 °C, la récupération atteint 85 % Au. À 120 °C, la cinétique de récupération est excessivement rapide durant les premières minutes; 50 % de l'or sont récupérés après une à deux minutes. Mais le système ralentit brusquement et devient très lent; la récupération de l'or n'étant que de 80 % après deux heures.

La courbe d'Arrhénius, pour le système avec la poudre de nickel, est représentée à la figure 6.11. On a étudié l'effet de la température entre 28 °C et 95 °C (la température de 120 °C n'étant pas utilisable); la pression partielle d'hydrogène étant de 70 kPa. L'énergie d'activation de la réaction est de 2.8 kcal/mole, ce qui est moins qu'avec le système utilisant le platine. La différence d'énergie d'activation entre chaque système laisse croire que la précipitation de l'or est régie par deux mécanismes différents.

La température détermine la cinétique de la réduction de l'or ainsi que la pureté du précipité final. Lorsqu'on utilise du nickel en poudre, à 27 °C, il se solubilise dans une proportion de 40 % après deux heures, mais à 95 °C, il est presque totalement dissous en l'espace de deux heures, l'or ayant précipité dans une proportion allant jusqu'à 99 % (Fig. 6.12) comparativement à 80 % à 27 °C.

À la figure 6.13, on montre l'effet de la pression de l'hydrogène sur la réduction de l'or en présence de nickel en poudre à 27–29 °C. La courbe supérieure illustre la cémentation de l'or avec le nickel en présence d'azote (pour éviter l'oxydation de la thiourée). Lorsque l'on applique la pression d'hydrogène (70 kPa), la précipitation s'accélère. L'augmentation de la pression de l'hydrogène, de 70 kPa à 6 000 kPa, accroît la récupération de l'or. En l'absence d'hydrogène, on récupère environ 75 % Au après deux heures, comparativement à 98 % lorsque la pression de l'hydrogène est de 6 000 kPa. La récupération de l'or sous l'action de la pression de l'hydrogène en présence de nickel se déroule probablement par cémentation et par réduction à l'hydrogène, mais nous ne savons pas quel mécanisme est prédominant. Toutefois, il est évident que l'hydrogène joue un rôle défini. Nous avons d'ailleurs vu à la figure 6.7 que l'hydrogène précipite l'or en l'absence de catalyseur.

Le nickel en poudre a déjà été employé pour catalyser l'hydrogénation servant à récupérer l'uranium (21) et le vanadium (22). On n'a pas signalé que le nickel était consommé ou modifié pendant la réaction. Cependant, le nickel est soluble dans une solution acide de thiourée et même s'il ne participe pas à un mécanisme de cémentation, il se dissout quand même au cours de l'expérience.

L'effet de la pression d'hydrogène est également mis en évidence dans un système contenant d'autres complexes de thiourée comme $Ag[SC(NH_2)_2]_3^+$, $Fe[SC(NH_2)_2]_2^+$ et $Cu[SC(NH_2)_2]_2^+$ (fig. 6.14). L'augmentation de la pression de l'hydrogène améliore également la précipitation de l'or. Après deux heures, on récupère environ 88 % de l'or à 70 kPa et environ 98 %–99 % à 400 kPa et à 1 500 kPa.

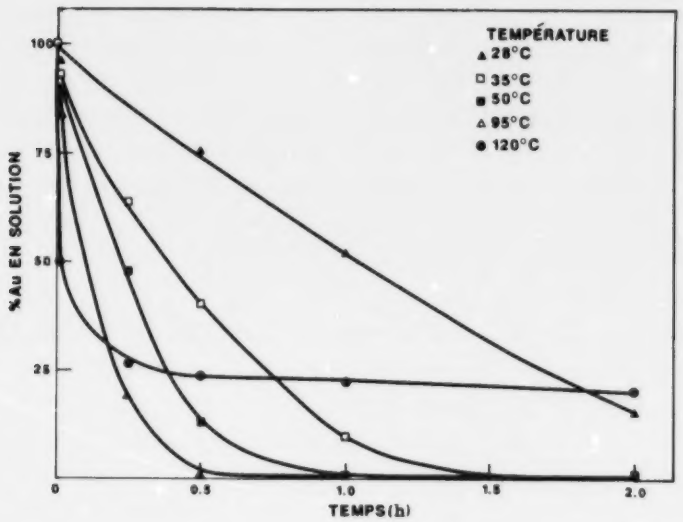


Figure 6.10 – Effet de la température sur la réduction par l'hydrogène. Pression de H_2 : 70 kPa, 450 rpm, 40 mg/Ni

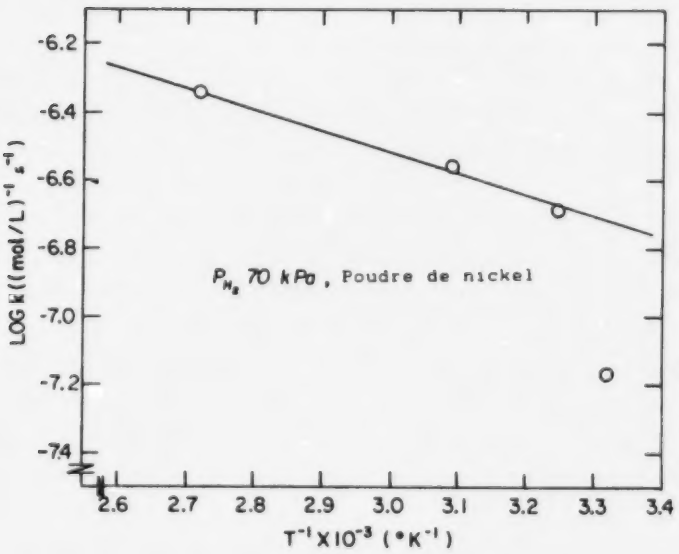


Figure 6.11 – Courbe d'Arrhénius montrant l'effet de la température sur la vitesse de précipitation de l'or en présence de nickel. Pression de H_2 : 70 kPa.

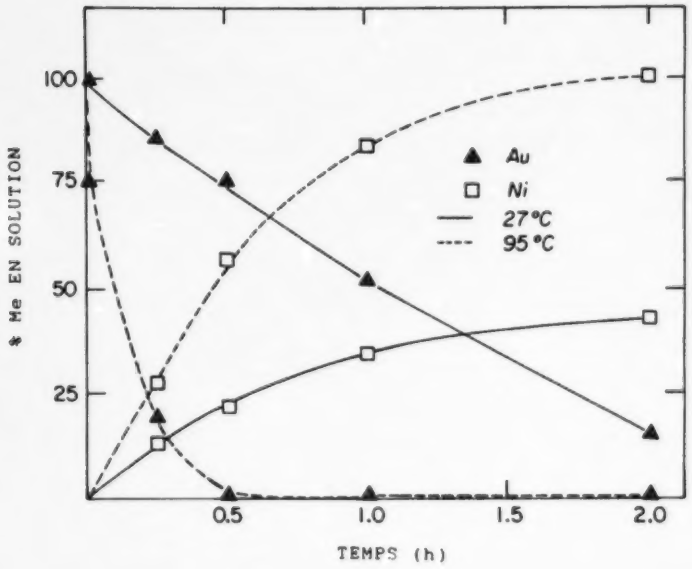


Figure 6.12 – Effet de la température sur la récupération de l'or et sur la dissolution du nickel pendant la réduction sous l'action de l'hydrogène. Pression de H_2 : 70 kPa, 6.9 g thiourée/L, 103 mg Au/L, pH : 1.38, 40 mg Ni en poudre/L

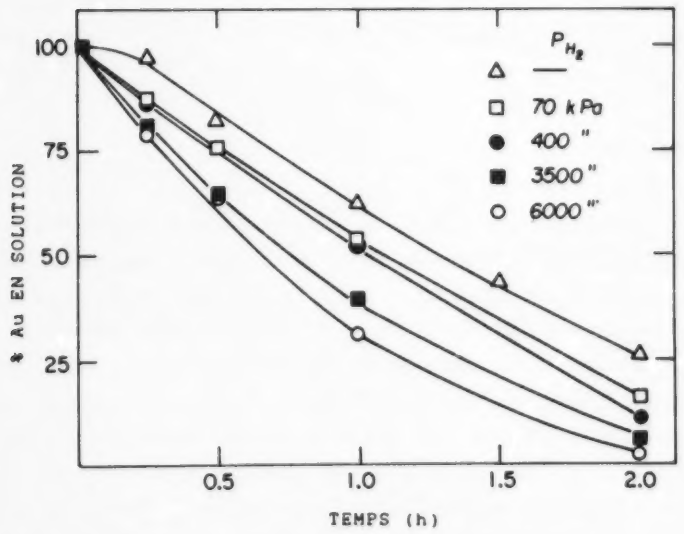


Figure 6.13 – Effet de la pression de l'hydrogène sur la récupération de l'or à partir d'une solution pure de thiourée. 6.9 g thiourée/L, pH : 1.38, 27-29 °C, 450 rpm, 40 mg Ni en poudre/L

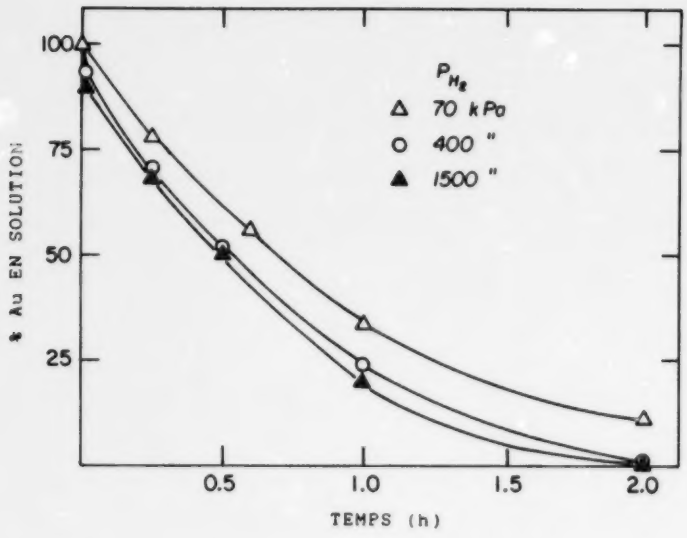


Figure 6.14 – Effet de la pression de l'hydrogène sur la récupération de l'or à partir d'une solution de thiourée renfermant des impuretés. 7.0 g/L thiourée, pH : 1.48, 35 °C, 58 mg Au/L, 61 mg Ag/L, 27 mg Fe/L et 26 mg Cu/L

On a déterminé que la vitesse de réduction de l'or est du premier ordre, compte tenu de la concentration de l'or dans les systèmes étudiés. Les figures 6.15 et 6.16 représentent les différentes courbes correspondant aux diverses pressions de l'hydrogène dans une solution pure de thiourée et dans une solution de thiourée renfermant des impuretés (Ag, Fe, Cu). On doit signaler que les résultats obtenus pour la concentration de l'or après 120 minutes de réduction ne concordent pas avec ce modèle.

6.4.2 Nature du système

La composition de la solution est une variable qui intervient lors de la réduction des métaux par l'hydrogène. La figure 6.17 représente l'effet du pH sur la récupération de l'or à 70 kPa et à 26–27 °C, en présence de poudre de nickel. On voit que, lorsque le pH passe de 0.63 à 2.41, la récupération de l'or augmente de 83 % à 99 %. Il n'y a pas de différence importante sur l'extraction de l'or à pH 0.63 et pH 1.35. On distingue toutefois une augmentation du taux de précipitation dans les 30 premières minutes lorsque le pH passe de 0.63 à 1.35 mais, par la suite, les deux courbes se rapprochent et l'écart n'est séparé que par la précision analytique et expérimentale après deux heures (± 1.5 %). L'augmentation du pH jusqu'à 2.41 provoque une nette amélioration de la précipitation de l'or et cette courbe se détache des deux autres par au moins 15 %. En comparant les systèmes, on ne remarque aucun changement important dans la dissolution du nickel et la variation dans la récupération de l'or semble uniquement due à l'effet du pH. Halpern (19) a signalé que les protons inhibaient l'activation de l'hydrogène. De plus, la figure 6.1 montre que l'augmentation du pH favorise la précipitation de l'or.

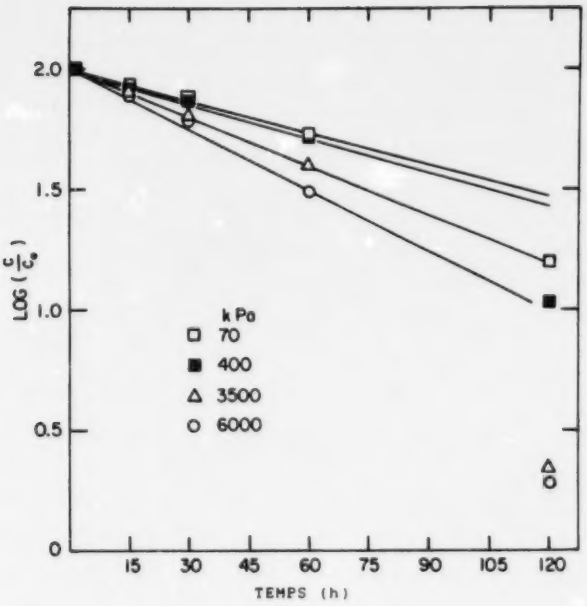


Figure 6.15 – Relation entre l'ordre de la vitesse de réaction et la concentration d'or en solution pure de thiourée

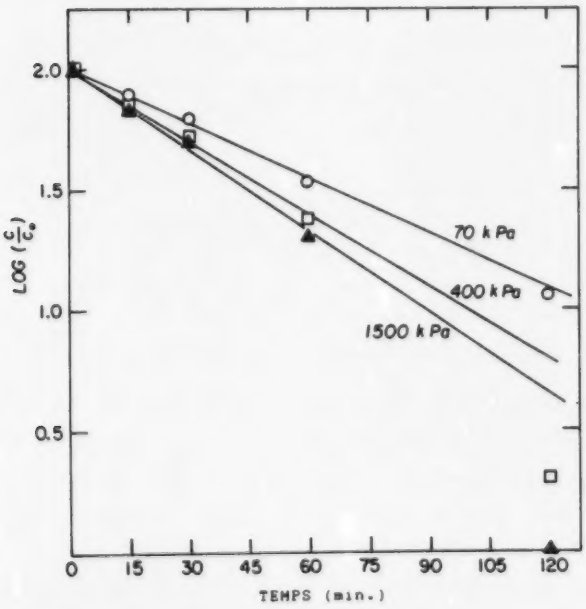


Figure 6.16 – Relation entre l'ordre de la vitesse de réaction et la concentration d'or dans une solution de thiourée renfermant des impuretés

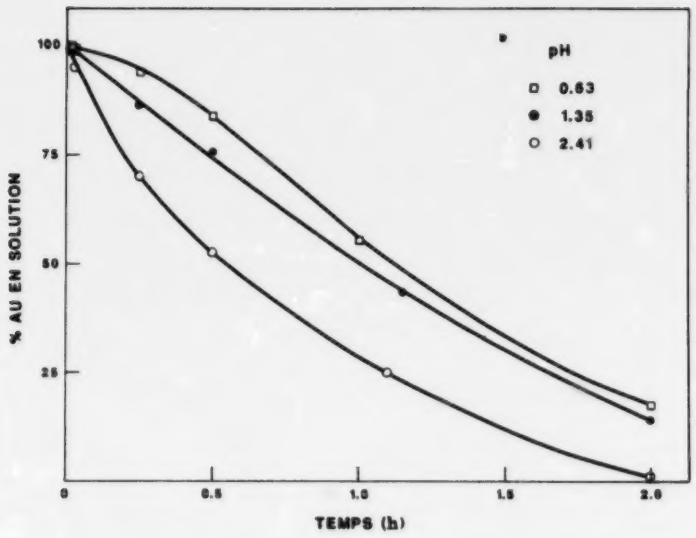


Figure 6.17 - Effet du pH sur la récupération de l'or par l'hydrogène.
26-28 °C, pression de H_2 de 70 kPa, 450 rmp, 40 mg/L Ni

Le tableau 6.2 nous montre les vitesses de précipitation de chaque système après 60 minutes. La hausse du pH de 0.63 unité à 2.41 unités provoque une augmentation de la vitesse de précipitation de 45 mg/L/h à 73 mg/L/h.

Tableau 6.2 - Effet du pH sur la récupération de l'or dans une solution de thiourée à l'aide d'hydrogène et de nickel en poudre.
Pression de H_2 : 70 kPa, 40 mg Ni en poudre/L, 26-27 °C, 450 rpm, 1 heure

pH	Vitesse de précipitation (mg/L/h)
0.63	45
1.35	60
2.41	73

L'effet de la concentration de thiourée est représenté à la figure 6.18. Le fait que la concentration de thiourée passe de 0.4 g/L à 20 g/L n'influe pas beaucoup sur la précipitation de l'or. L'augmentation de la concentration de thiourée a cependant un effet néfaste sur la récupération de l'or lorsqu'elle atteint 45 g/L. L'or précipite beaucoup plus lentement en présence de 45 g/L de thiourée et il se redissout même après 15 minutes en présence de 130 g/L de thiourée. Il est très probable que la concentration du ligant ait un effet sur l'hydrogénation, mais la concentration du nickel en poudre influe certainement sur la récupération. La figure 6.19 représente la dissolution du nickel en poudre pour chaque système. La concentration du nickel en poudre diminue au fur et à mesure qu'augmente la concentration de thiourée. La plus grande partie du nickel est dissoute en

l'espace de 15 minutes en présence de 130 g/L thiourée, ce qui entraîne la redissolution de l'or déjà précipité. En fait, la présence de nickel facilite le processus d'hydrogénation. Lorsqu'il ne reste plus assez de ce métal pour activer le processus, l'équilibre est déplacé dans l'autre sens et l'or se redissout.

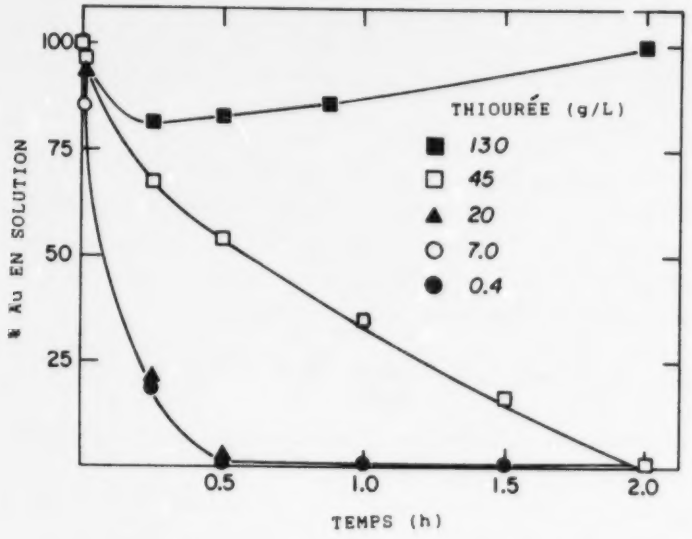


Figure 6.18 – Effet de la concentration de thiourée sur la récupération de l'or au moyen d'hydrogène et de nickel en poudre. Pression de H_2 : 70 kPa, pH : 1.38, 95 °C, 450 rpm, 40 mg Ni en poudre/L

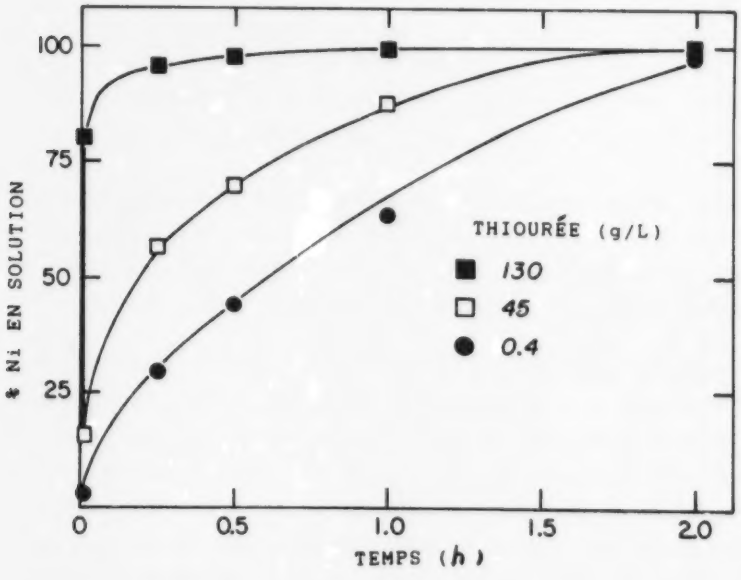


Figure 6.19 – Dissolution du nickel pendant la précipitation de l'or sous pression d'hydrogène. Pression de H_2 : 70 kPa, pH : 1.38, 95 °C, 450 rpm, 40 mg Ni en poudre/L

L'argent précipite également pendant le traitement de la solution de thiourée avec l'hydrogène et le nickel en poudre. La figure 6.20 représente un système renfermant 59 mg Au/L, 54 mg Ag/L, 26 mg Cu/L et 27 mg Fe/L, traité à 35 °C, sous une pression de H_2 de 70 kPa. Il y a précipitation préférentielle de l'or suivie de celle de l'argent. Le cuivre précipite peu (~4 %) et le fer ne précipite pas du tout. Il est donc possible de récupérer sélectivement l'or et l'argent dans ces conditions. En faisant passer la pression d'hydrogène à 400 kPa, on peut atteindre une récupération de 99 % pour l'or et de 70 % pour l'argent. La précipitation de l'argent est donc plus lente. Il faut environ six heures pour récupérer 99 % de l'argent. La pression n'a aucun effet sur la précipitation du fer et du cuivre.

La poudre précipitée a été identifiée par diffraction des rayons X comme étant de l'or métallique. La réduction de l'or a lieu de préférence à la surface du catalyseur où se produit la dissociation de l'hydrogène. On a observé que l'or se déposait sur la surface métallique (sur le fil de platine ou sur les particules de nickel). Toutefois, il est possible qu'un mécanisme combiné de cémentation et d'hydrogénation intervienne en présence du nickel en poudre.

6.4.3 Reproductibilité de la réduction par l'hydrogène

Les figures 6.21 et 6.22 illustrent la reproductibilité de la réduction de l'or par l'hydrogène à basse et à haute pression. La figure 6.21 illustre la reproductibilité à basse pression c.-à-d. 70 kPa H_2, et à 35 °C (poudre de nickel) et la figure 6.22, celle à haute pression c.-à-d. 6 000 kPa H_2, et à 27 °C.

Le système à basse pression (figure 6.21) montre une meilleure reproductibilité moyenne soit 98 % comparativement à 92 % pour le système à haute pression (écart moyen de 8 %).

6.4.4 Étude électrochimique

Des courbes de polarisation cathodique correspondant à la déposition de l'or à partir de la solution de thiourée 0.09 M sont représentées à la figure 6.23. Les résultats sont difficiles à reproduire. La diffusion régit la vitesse de déposition à environ -645 mV pour la solution de thiourée sous atmosphère d'azote et à environ -680 mV pour le système soumis à l'action de l'hydrogène.

Les courbes potentiocinétiques ont été obtenues en soustrayant les tracés potentiocinétiques réalisés dans une solution ne contenant pas d'or, des tracés enregistrés avec une solution contenant de l'or. Ceci permet dès lors d'obtenir des courbes de polarisation où la réaction d'évolution de l'hydrogène est absente et le mécanisme de l'électrode implique seulement le complexe or-thiourée.

La réduction du complexe or(I)thiourée a lieu à -350 mV, ce qui correspond à une surtension d'environ 50 mV par rapport à la valeur calculée. La présence d'hydrogène polarise la réduction du complexe or(I)thiourée d'environ -80 mV ou davantage lorsque le potentiel cathodique augmente. La figure 6.24 représente les courbes potentiostatiques de tensions à -350 mV et à -400 mV. À -350 mV, la présence d'hydrogène crée une baisse de courant. Si la tension passe à -400 mV, l'hydrogène fait encore une fois baisser le courant, mais il y a passivation de la cathode et le courant moyen du système sans hydrogène s'atténue. La passivation cathodique est reliée à la réduction du disulfure de formamidine à la surface de l'électrode d'or. Groenewald (23) a déjà signalé que c'est la réduction du disulfure de formamidine qui est responsable de la passivation cathodique. Le

potentiel de réduction du disulfure de formamidine est de -385 mV et un potentiel cathodique de -400 mV est suffisamment élevé pour que cette réduction se produise et occasionne le phénomène observé.

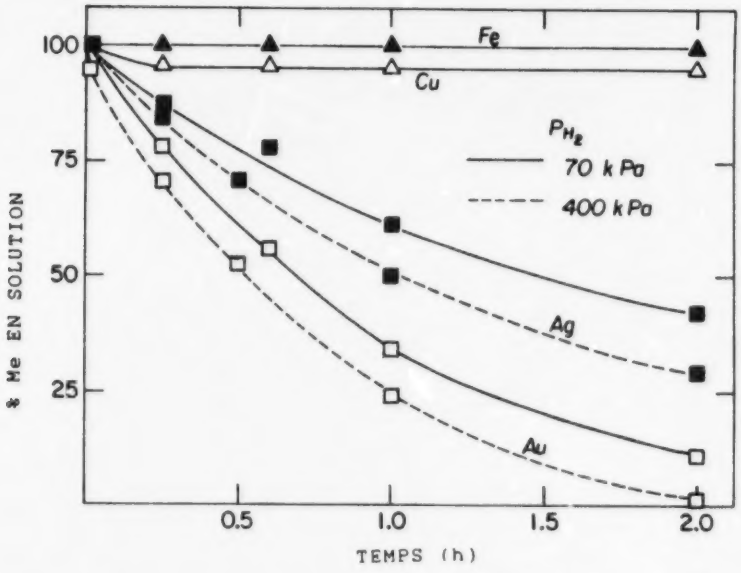


Figure 6.20 – Effet de la présence d'impuretés sur la récupération de l'or avec de l'hydrogène. Pression de H_2 : 70 kPa, 400 kPa, pH : 1.38, 95 °C, 450 rpm, 40 mg Ni en poudre/L

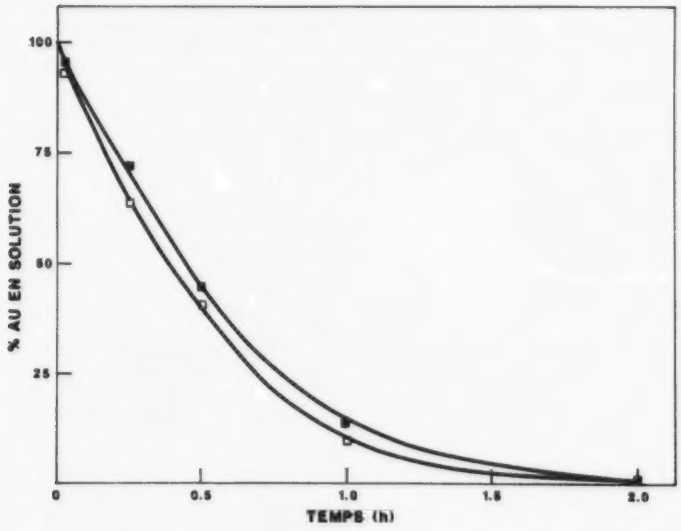


Figure 6.21 – Reproductibilité de la réduction par l'hydrogène. Pression de H_2 : 70 kPa, 35 °C, 450 rpm, 40 mg/L Ni

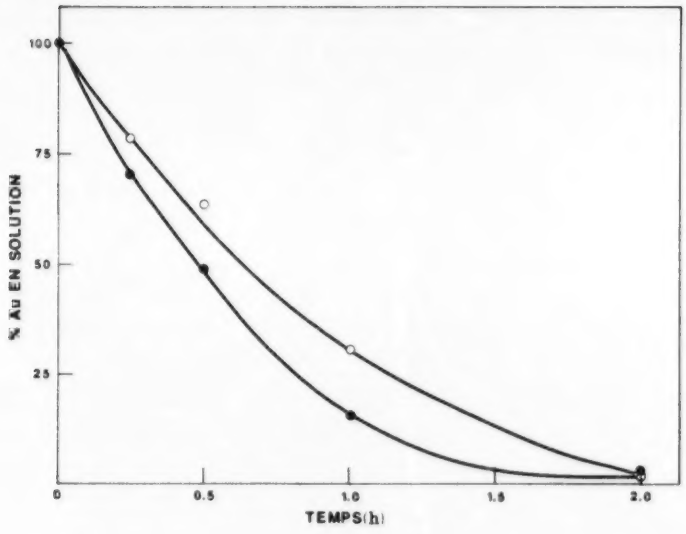


Figure 6.22 – Reproductibilité de la réduction par l'hydrogène.
Pression de H_2 : 6 000 kPa, 27 °C, 450 rpm, 40 mg/L Ni

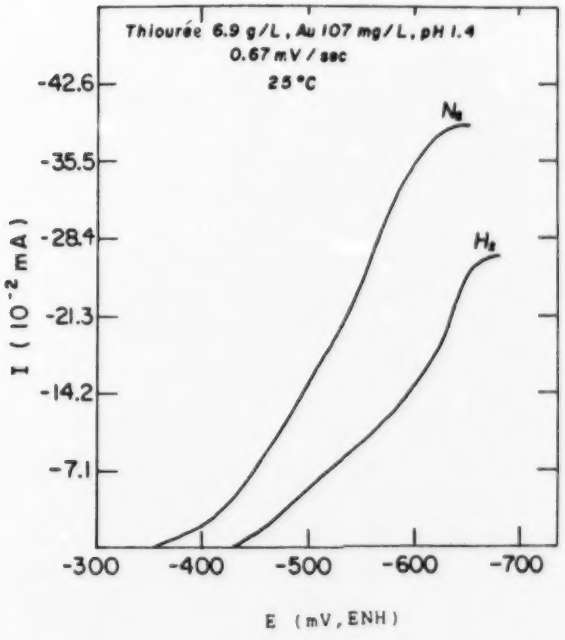


Figure 6.23 – Courbes de polarisation cathodique du complexe or(I)thiourée en présence d'azote et d'hydrogène

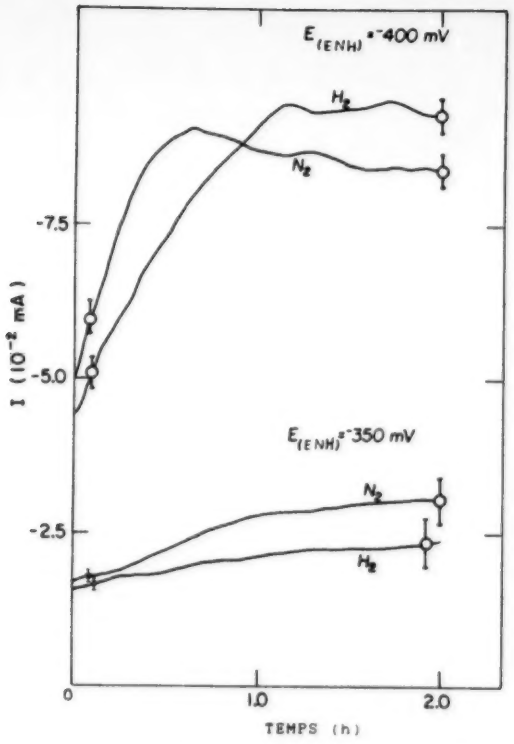


Figure 6.24 – Courbes potentiostatiques pour le complexe or(I)thiourée.
Thiourée : 6.9 g/L, Au : 107 mg/L, pH : 1.4, 25 °C

La polarisation cathodique créée par la présence de l'hydrogène laisse croire qu'intervient un mécanisme électrochimique. Ce comportement a été décrit antérieurement dans le cas du nickel (24). L'étude concluait que la réduction du nickel par l'hydrogène constitue un mécanisme électrochimique. Toutefois, dans notre cas, des expériences additionnelles pourraient être effectuées pour s'assurer de cette hypothèse et pour fournir davantage de détails sur la nature du phénomène. Des essais effectués sous pression d'hydrogène auraient, sans doute, des résultats plus marqués.

Partie 2 : Milieu organique (D2EHPA – TBP)

6.4.5 Effets de la température et de la pression

La réduction de l'or à partir du mélange organique D2EHPA 40 % et TBP 10 % est étudiée de façon succincte. Nous nous sommes limité à voir si la réduction est possible, quelle est sa cinétique et quels sont les paramètres pression et température requis pour précipiter l'or.

Les figures 6.25 et 6.26 illustrent la réduction de l'or à partir de l'extracteur organique (D2EHPA – TBP) à deux températures différentes, soit 100 °C et 120 °C. À 100 °C (fig. 6.25), l'augmentation de la pression d'hydrogène entraîne une augmentation de la cinétique de précipitation de l'or. En effet, lorsque la pression totale atteint 4 140 kPa, 92 % de l'or est précipité en quatre heures d'essais, comparativement à 80 % lorsque la pression est de 1 380 kPa.

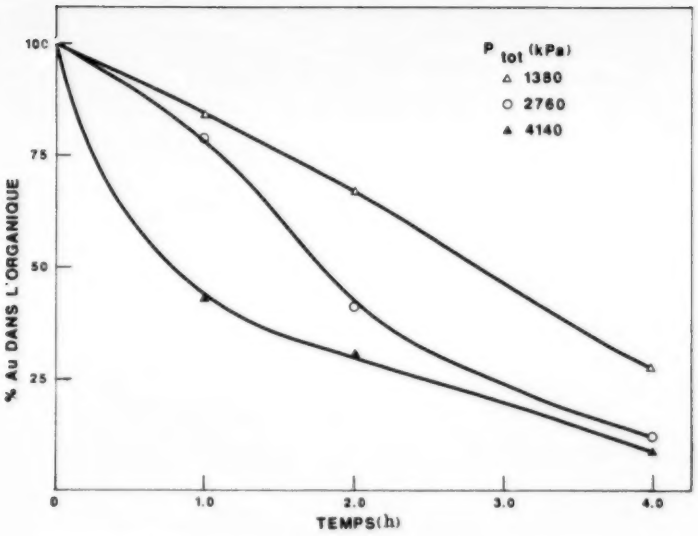


Figure 6.25 – Influence de la pression d'hydrogène sur la réduction de l'or contenu dans un mélange organique D2EHPA 40 % – TBP 10 %, 100 °C

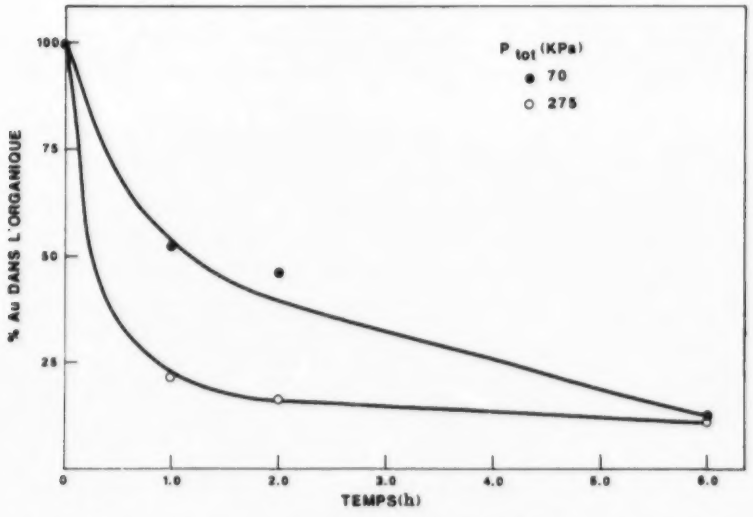


Figure 6.26 – Influence de la pression d'hydrogène sur la réduction de l'or contenu dans un mélange organique D2EHPA 40 % – TBP 10 %, 120 °C

L'augmentation de la température à 120 °C permet d'obtenir une cinétique de précipitation beaucoup plus rapide tout en opérant à plus faible pression, soit à 70–225 kPa (fig. 6.26). Nous voyons en effet, qu'avec seulement 70 kPa comme pression totale du système (˜10Psig), il est possible de récupérer environ 90 % de l'or en six heures et que, vraisemblement, nous pourrions obtenir une meilleure récupération en allongeant la durée de réduction.

6.4.6 Caractérisation des produits

Les résultats précédents nous ont démontré qu'une précipitation simultanée d'autres métaux se produisait lors de la réduction de l'or. La composition finale du produit est, par conséquent, fonction de la pureté de la solution et de la concentration résiduelle en or. En effet, plus l'hydrogénation du complexe or-thiourée se veut complète, plus les possibilités sont grandes de précipiter les autres complexes présents. Il a été constaté que parmi les espèces les plus susceptibles d'être réduites en même temps que l'or, l'argent et le cuivre sont les principales. Le cuivre a été précipité sous forme de sulfure de cuivre.

La figure 6.27a nous montre l'aspect de la poudre d'or obtenue par traitement d'une liqueur synthétique contenant uniquement de l'or avec de l'hydrogène (95 °C, 2 068 kPa). Nous voyons que l'or précipite sous forme de larges cristaux. L'analyse par fluorescence des rayons X évalue à au moins 90 % Au la pureté de la poudre, le reste étant le résultat de la contamination par le titane (abrasion de l'autoclave). La figure 6.27b représente la poudre d'or obtenue suite à l'hydrogénation avec de la poudre de nickel comme catalyseur (28 °C, 500 kPa). Le précipité d'or se présente sous forme d'agglomérats plutôt que de cristaux comme précédemment. La figure 6.28a donne les détails. Nous voyons que la précipitation se caractérise par la formation de dendrites. Les quelques sphères qui apparaissent sur la photo n'ont pu être identifiées quant à leur nature. Toutefois, elles semblent être constituées d'or. L'examen du précipité (section polie, fig. 6.28b) montre que l'or s'est déposé à la surface du nickel métallique, la phase brillante étant l'or et la phase grise, le nickel. Un spectre de diffraction a révélé que la phase majeure du précipité est de l'or métallique. La figure 6.28c nous donne un agrandissement des particules (la phase claire étant l'or). La proportion relative d'or et de nickel dépend de la température de précipitation. Pour une pression de 10 kPa H_2, le nickel représente environ 25 % du précipité (75 % Au) à température ambiante tandis qu'il diminue à moins de 1 % lorsque la température atteint 95 °C, l'or augmentant ainsi à +99 %.

La précipitation de l'or par l'hydrogène en présence de platine engendre un solide ayant une morphologie différente de celui formé en présence de nickel. Les figures 6.29a et 6.29b illustrent l'aspect des particules formées en présence de platine. Il s'agit d'une croissance cristalline orientée, contrairement à la précipitation avec le nickel où ce dernier se retrouve au centre de la particule (voir figures précédentes). Le spectre de diffraction du produit indique que nous avons affaire à une poudre ayant une forte teneur en or métallique (>99 %).

Les figures 6.30a, 6.30b et 6.30c montrent la morphologie d'un précipité obtenu par hydrogénation d'une solution synthétique contenant de l'or et des impuretés telles que l'argent, le fer et le cuivre (70 kPa H_2, 35 °C, 40 mg/L poudre de Ni). Les particules se présentent comme une agglomération de petites sphères. Une section polie nous permet de voir la constitution des particules. Le centre est composé de nickel (phase grise) et le contour s'avère un mélange d'or et d'argent (phase claire). Une analyse de la poudre par diffraction des rayons X indique que l'or et l'argent sont sous forme métallique et constituent la phase majeure de l'échantillon.

Les figures 6.31a et 6.31b représentent le précipité obtenu par hydrogénation d'une solution de lixiviation (concentré d'arsénopyrite). Les grains formés sont petits et massifs. L'estimation de la composition de l'échantillon basée sur la fluorescence des rayons X et sur un bilan massique par

analyse de la solution donne le profil suivant : 55 % Au, 1 % Ag, 28 % Cu, 13 % S et environ 1 % Fe et 1 % Ni. Le nickel provient de l'addition initiale de poudre de nickel et le soufre est chimiquement lié au cuivre pour former un sulfure de cuivre d'après les analyses de diffraction des rayons X.

D'autres essais réalisés sur une solution provenant de la lixiviation d'un concentré de chalcopyrite aurifère ont donné un précipité contenant 60 % Au, 6.7 % Ag, 30 % Cu, 3 % Ni et 0.2 % Fe (analyse par diffusion des rayons X).

La teneur d'un cément de zinc obtenu en utilisant le procédé Merrill–Crowe se chiffre dans les 30 % Au (11) et le chargement en or et en argent sur les cathodes lors de l'électrolyse d'une solution est dans le raport 5:1, soit environ 80 % Au (25). Le produit que nous avons obtenu par traitement de la solution de lixiviation se situe entre ces deux valeurs, ce qui est bon, compte tenu que le traitement n'a pas été optimisé, c.-à-d. que l'or a été directement précipité. La teneur en or peut être optimisée en considérant certaines limites de précipitation de l'or et de l'argent et ce, au profit de la pureté du produit.

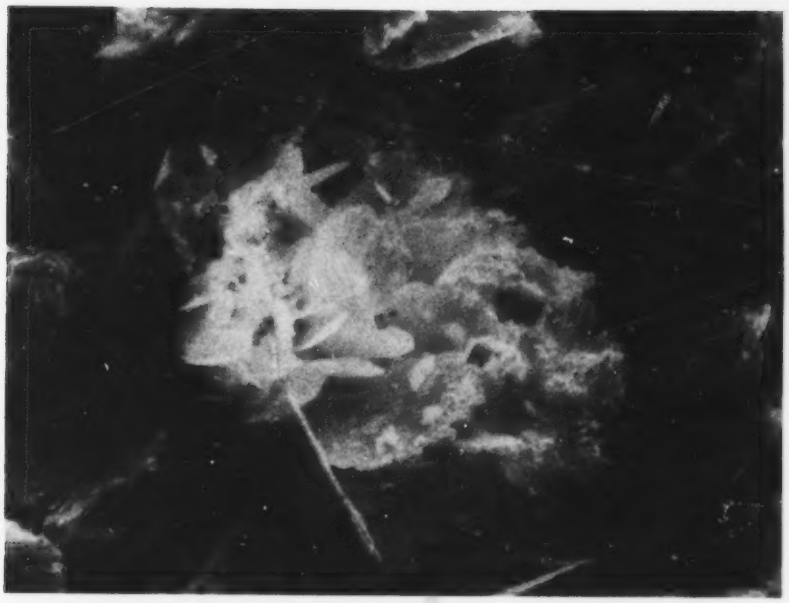
6.5 DISCUSSION

6.5.1 Réduction de l'or par l'hydrogène en milieu aqueux

L'hydrogénation de l'or contenu dans une solution de thiourée est praticable mais la cinétique de précipitation est fonction du système. La figure 6.7 illustre ce fait. Nous voyons que la précipitation par l'hydrogène sans addition d'autres éléments est relativement lente, la récupération de l'or n'étant que de 25 %, après six heures, et de 75 % après 24 heures à 95 °C et 2 060 kPa. La présence d'un catalyseur d'hydrogénation tel que le nickel (en poudre ou contenu dans l'acier inoxydable) et le platine active fortement la réaction et augmente la cinétique de réduction de l'or. La poudre de nickel (40 mg/L) donne la meilleure performance avec une extraction de l'or de 98 % Au après seulement 40 minutes. L'acier inoxydable permet d'enregistrer une extraction équivalente, mais après environ 60 minutes tandis que le fil de platine platiné prend au moins deux heures. Le nickel est d'ailleurs reconnu comme étant un meilleur catalyseur d'hydrogénation que le platine (19).

La température a pour effet de favoriser la précipitation (fig. 6.8 et 6.10). Avec les deux systèmes étudiés, soit l'hydrogénation en utilisant le nickel et l'hydrogénation avec du platine platiné, nous avons deux mécanismes différents ayant des énergies d'activation distinctes (fig. 6.9 et 6.11). L'énergie d'activation pour la réduction du complexe or–thiourée est de 2.8 kcal/mole en présence de nickel et de 6.1 kcal/mole en présence de platine. L'aspect des poudres obtenues laisse d'ailleurs voir que nous sommes en face de précipitations différentes (fig. 6.28b et 6.29a). La précipitation avec le nickel donne lieu au recouvrement de chaque particule de poudre de nickel par une pellicule d'or métallique. Par la suite, la croissance de la couche produit une formation dendritique (fig. 6.28b). Dans le cas du système utilisant le platine platiné, la poudre récupérée (fig. 6.29a) présente une croissance cristalline polyaxiale.

a)



b)

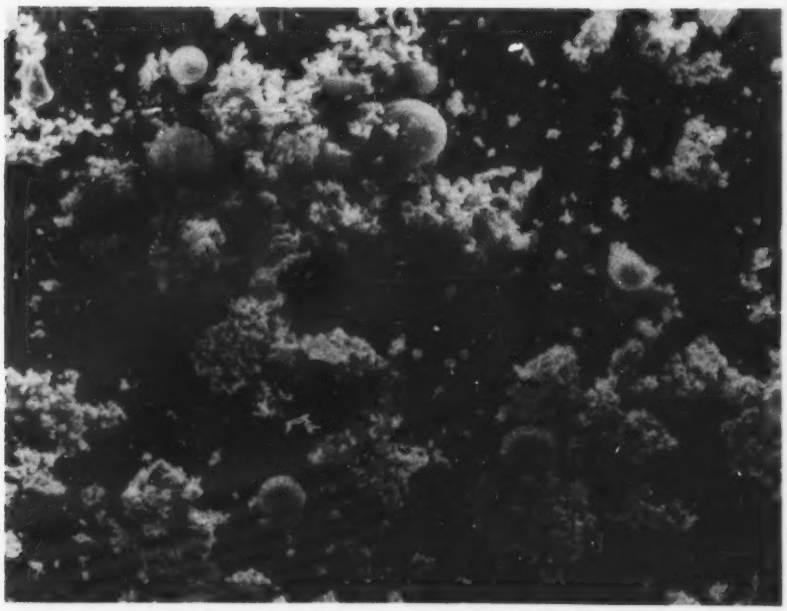
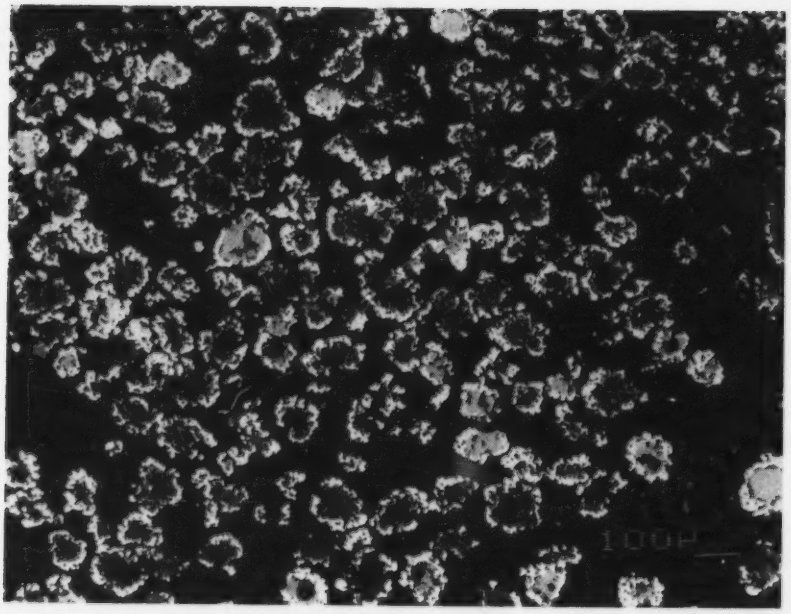


Figure 6.27 – Photographie par microscopie électronique à balayage de la poudre produite à 95 °C, 2 069 kPa.

a) solution synthétique pure (agitateur en acier inoxydable)
b) solution synthétique pure (poudre de nickel)

a)



b)

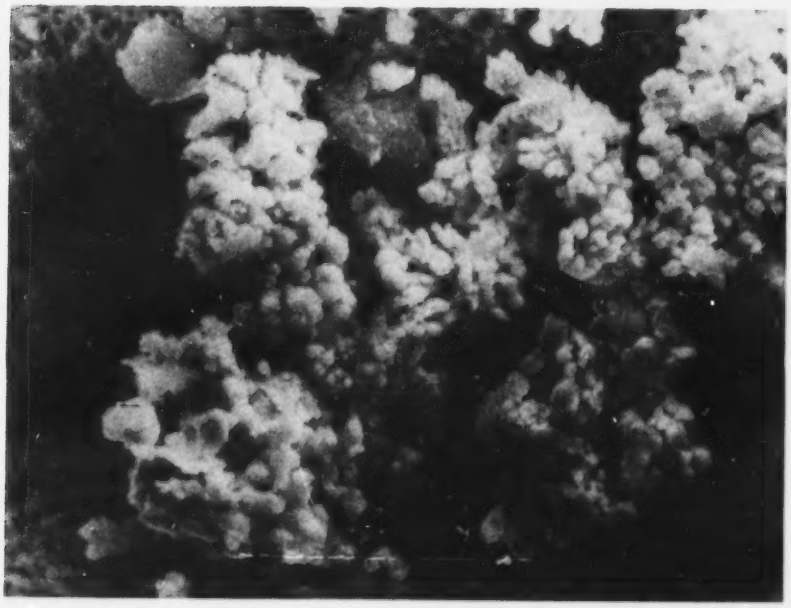


Figure 6.28 – Photographie par microscopie électronique à balayage du précipité produit.

a) aspect du précipité d'or
b) section polie

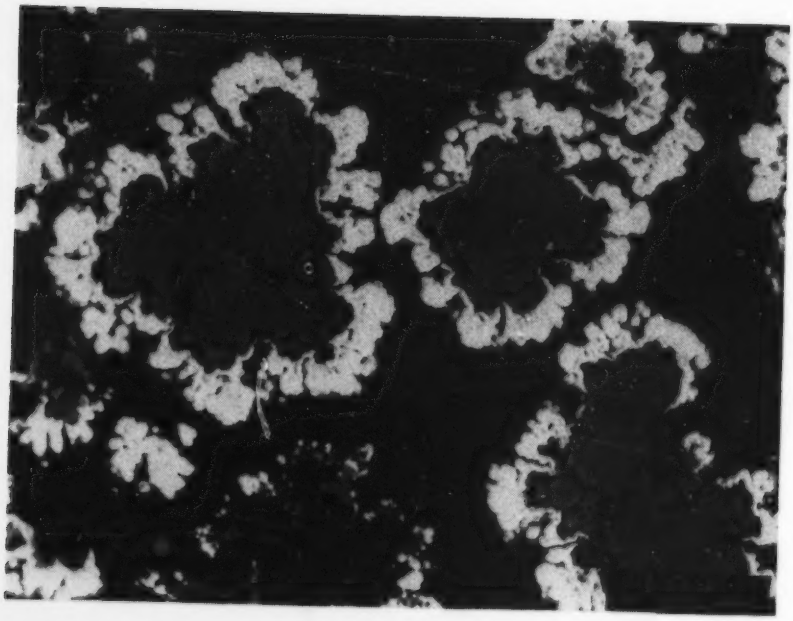


Figure 6.28c – Photographie par microscopie électronique à balayage de particules Au/Ni. Section polie. Diffusion à faisceau inversé.

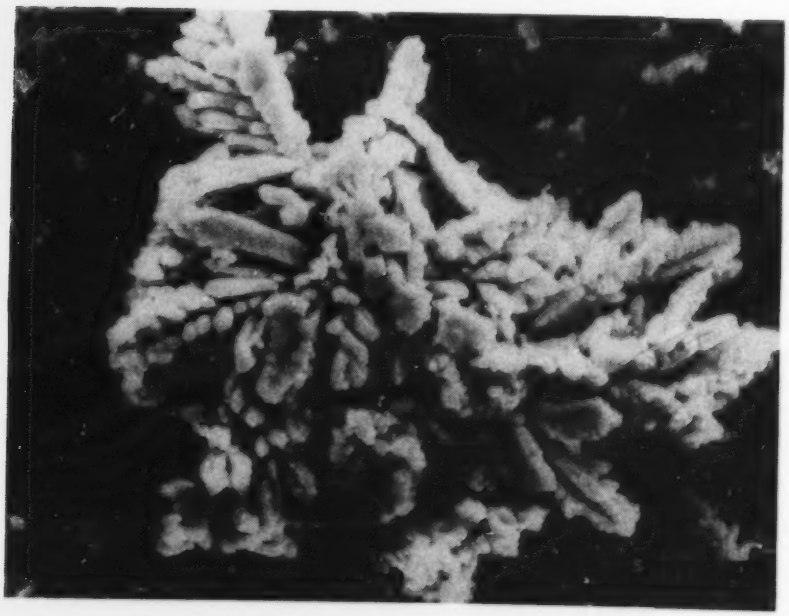


Figure 6.29a – Photographie par microscopie électronique à balayage d'une particule d'or précipitée par hydrogénation (50 °C, 70 kPa H_2, platine platiné).

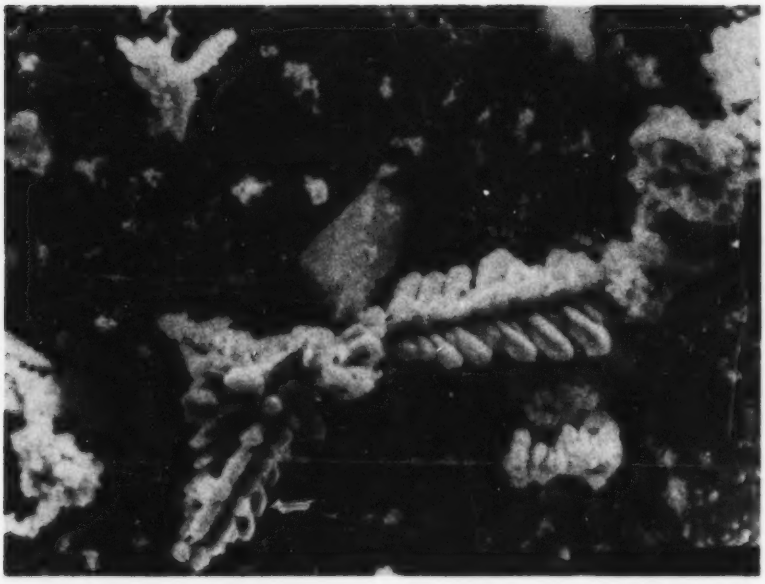


Figure 6.29b – Photographie par microscopie électronique à balayage de particules d'or précipitées par hydrogénation (50 °C, 70 kPa H_2, platine platiné).

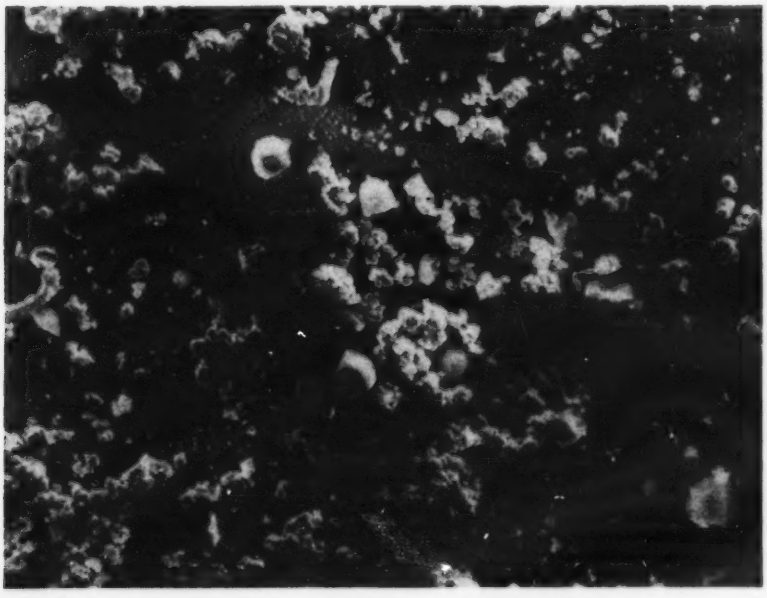


Figure 6.30a – Photographie par microscopie électronique à balayage du précipité d'or obtenu par hydrogénation d'une solution contenant des impuretés (70 kPa H_2, 35 °C, 40 mg/L poudre NiO). Échelle : 20 µm

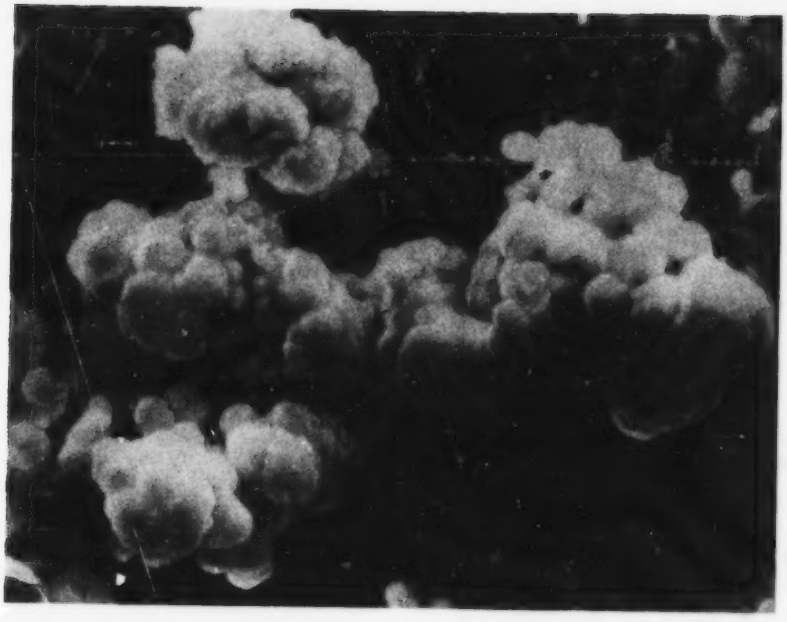


Figure 6.30b – Photographie par microscopie électronique à balayage du précipité d'or obtenu par hydrogénation d'une solution contenant des impuretés (70 kPa, 35 °C, 40 mg/L poudre NiO). Échelle : 2 μm

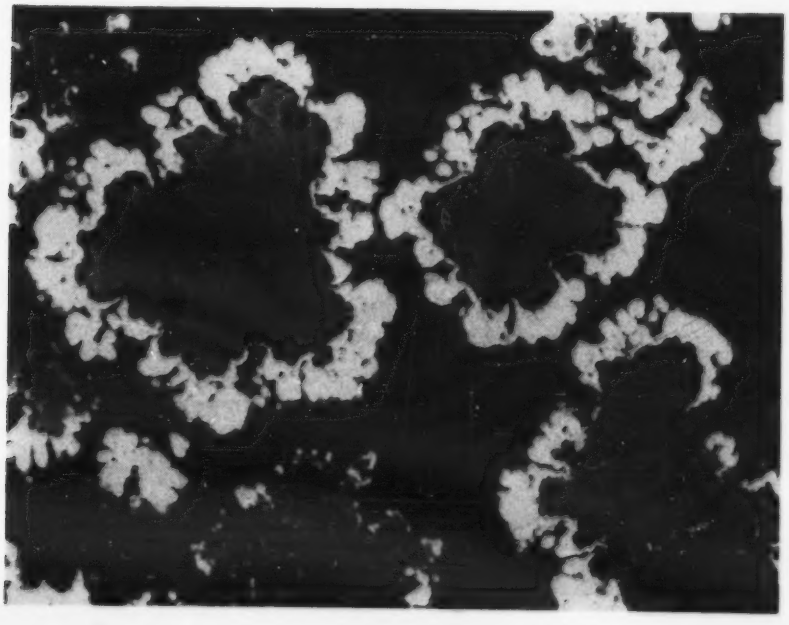


Figure 6.30c – Photographie par microscopie électronique à balayage d'une section polie du précipité d'or (50 °C, 70 kPa H_2, poudre de NiO). Section polie

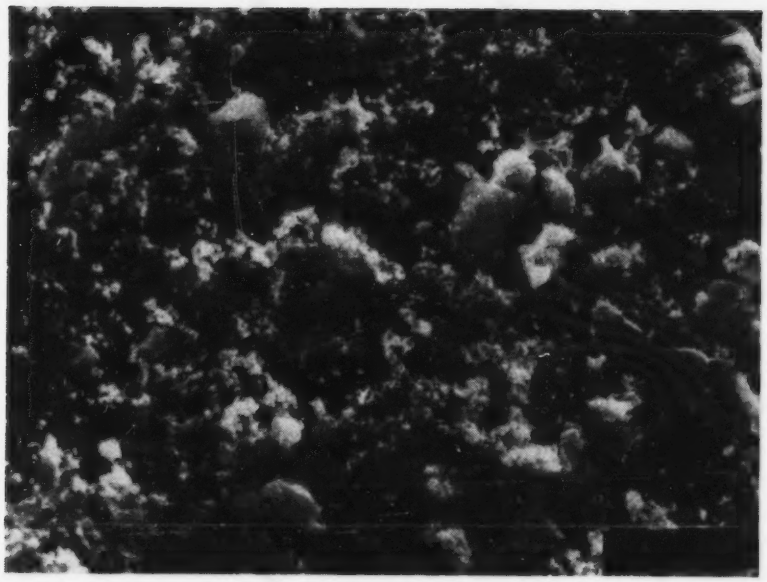


Figure 6.31a – Photographie par microscopie électronique à balayage de poudre produite à 95 °C, 2 068 kPa. Solution de lixiviation d'un concentré d'arsénopyrite.

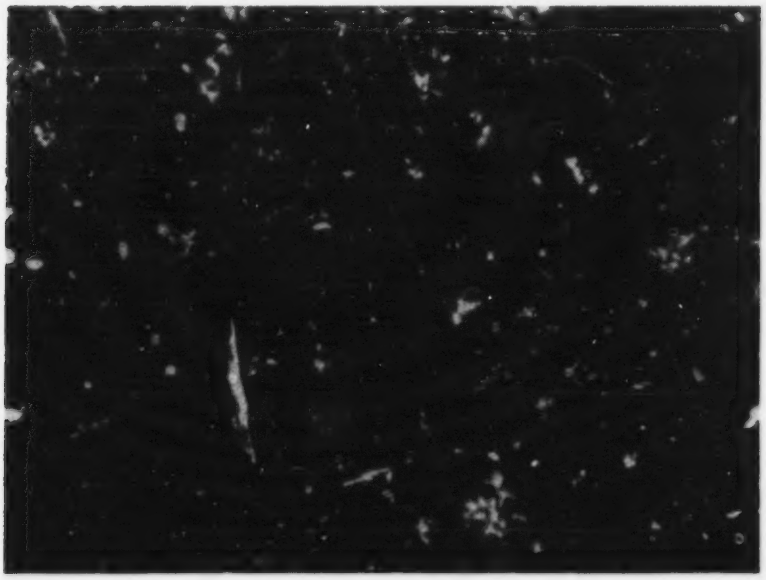
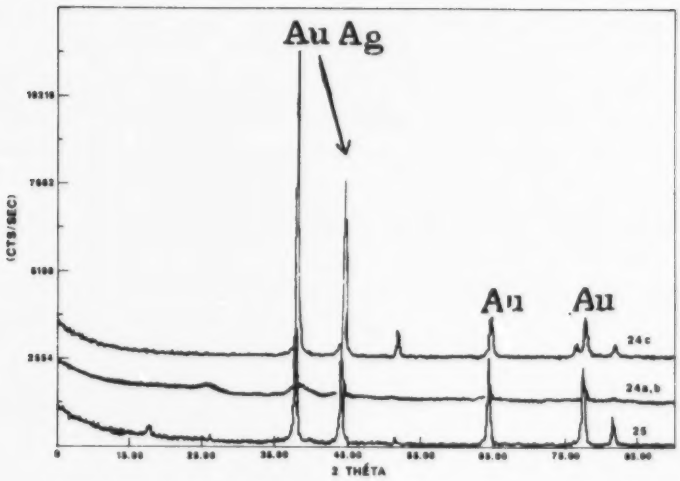


Figure 6.31b – Photographie par microscopie électronique à balayage d'une section polie. Diffusion à faisceau inversé.



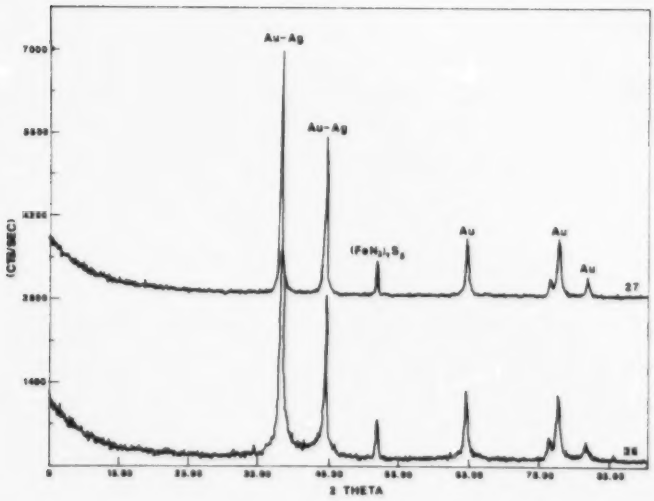


Figure 6.32 – Spectres de diffraction des précipités d'or obtenus par hydrogénation d'une solution d'or–thiourée

La température d'hydrogénation influe également sur la pureté finale du précipité dans le cas où la poudre de nickel est utilisée. La précipitation, à température ambiante, offre une cinétique de précipitation avantageuse en produisant une récupération d'environ 99 % Au en moins de quatre heures, mais la quantité de poudre de nickel résiduelle compose environ 15-20 % du produit final (fig. 6.12). Dans le cas de la précipitation à 95 °C, cette dernière requiert plus d'énergie, mais le produit final ne contient pas plus de 1 % Ni résiduel et l'extraction est complétée en moins de deux heures. Il est par conséquent avantageux d'opérer à 95 °C afin d'obtenir rapidement une récupération élevée et un produit d'une grande pureté.

L'augmentation de la pression d'hydrogène produit une augmentation du taux de précipitation de l'or (fig. 6.13 et 6.14). Il s'avère que la vitesse de réduction du complexe or-thiourée est du premier ordre (fig. 6.15 et 6.16). Ce modèle est cependant limité aux 60 premières minutes d'expérimentation. La cinétique de réduction par l'hydrogène de l'or contenu dans un extracteur organique, soit le dibutyl carbitol, s'est également révélée du premier ordre (18).

Lorsque nous utilisons la poudre de nickel, nous remarquons que la précipitation de l'or se produit sans hydrogène (fig. 6.13). La récupération de l'or se déroule dans ce cas par cémentation avec le nickel et atteint 75 % après deux heures. L'introduction d'hydrogène au système permet d'accélérer cette précipitation de telle façon qu'à 6 000 kPa H_2, 98 % de l'or sont extraits en deux heures de traitement.

Il est difficile d'affirmer exactement de quelle manière intervient le nickel lors de la précipitation de l'or par l'hydrogène. Nous savons que le nickel agit comme catalyseur pour l'hydrogénation et cela ne fait pas de doute qu'il joue ce rôle dans le cas présent. Cependant, nous considérons que la cémentation est un mécanisme également possible. Dès lors, la précipitation de l'or peut très bien se produire par combinaison de ces deux mécanismes, soit un chevauchement de réduction par l'hydrogène et une cémentation.

Dans le cas du platine, il ne peut y avoir de doute en ce qui concerne son rôle. Il agit en tant que catalyseur d'hydrogénation et nous le retrouvons inaltéré à la fin de l'expérience. Le platine est d'ailleurs plus noble que l'or. Dans ce cas, la précipitation de l'or se fait par hydrogénation (fig. 6.8).

La nature de la matrice exerce une influence sur la cinétique d'extraction par l'hydrogène et aussi sur la récupération. L'augmentation du pH provoque une augmentation du taux de réduction de l'or (tableau 6.2) et aussi de la quantité d'or récupéré en un temps donné (fig. 6.17). En effet, l'augmentation du pH, d'un facteur d'environ 4 (de 0.63 à 2.41), entraîne une multiplication de la cinétique de précipitation par un facteur de presque 2 soit 45 mg/L/h contre 73 mg/L/h. Cette hausse du pH de 0.61 jusqu'à 2.4 accroît la récupération d'environ 15 % pour parvenir à 99 % d'extraction de l'or après deux heures. La thermodynamique favorise d'ailleurs les pH plus élevés pour l'hydrogénation d'un métal, comme le montre la figure 6.1. Ce phénomène a également été souligné auparavant dans la littérature (20).

L'augmentation de la concentration de thiourée agit de façon à provoquer une diminution du taux de précipitation de l'or (fig. 6.18) du système catalysé par la poudre de nickel. Nous voyons que le

système est peu affecté lorsque la concentration de thiourée passe de 0.4 g/L à 20 g/L mais la précipitation ralentit lorsque l'on atteint 45 g/L et il y a même redissolution de l'or à une concentration de thiourée de 130 g/L. Ce résultat s'explique par deux éléments : 1) la solubilité de la poudre de nickel augmente graduellement avec la concentration de thiourée et 2) la quantité croissante de thiourée défavorise la réduction de l'or par l'hydrure métallique créé (réaction 6.5).

En effet, la figure 6.19 montre que l'augmentation de la concentration de thiourée provoque une lixiviation graduelle plus importante de la poudre de nickel : le nickel disparaît presque totalement après 30 minutes pour une concentration en thiourée de 130 g/L. C'est ainsi qu'à une faible pression d'hydrogène, telle que 70 kPa, et à 95 °C, l'or se redissout. En second lieu, la réaction 6.5 nous montre que l'augmentation de la concentration de thiourée défavorise la formation de l'hydrure métallique en favorisant plutôt la réaction vers la gauche où le complexe or–thiourée est recréé.

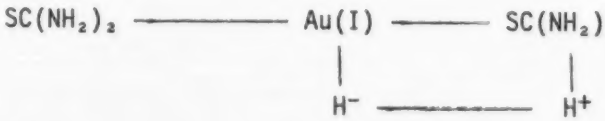
La formation de complexes a une grande influence sur les vitesses d'activation de l'hydrogène par les ions métalliques. La réactivité du complexe dépend directement de la force des liaisons Me–H et L–H (Me = métal et L = ligand) et elle est inversement proportionnelle à la force de la liaison Me–L (19). Pour représenter l'état de transition, on propose la formation d'un hydrure métallique de la manière suivante (16).

$$MeL_n^{(m-n)} + H_2 \rightleftharpoons MeL_{n-1}H^{(m-n-1)} + H^+ + L \qquad (6.10)$$

En remplaçant respectivement le métal et le ligand par Au(I) et la thiourée, on obtient :

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + H_2 \rightleftharpoons Au[SC(NH_2)_2]H + H^+ + SC(NH_2)_2 \qquad (6.11)$$

où le complexe activé proposé est le suivant :



Lorsque la liaison métal–ligand est forte, comme dans le cas du complexe or(I)thiourée, l'énergie d'activation est localisée sur la liaison or–thiourée, mais elle n'est pas distribuée sur l'ensemble du complexe à quatre sommets et, par conséquent, l'élimination du groupe thiourée–H n'est pas favorisée.

On utilise le platine ou le nickel comme catalyseur pour l'hydrogénation en raison de leur capacité d'adsorber rapidement l'hydrogène. Comme catalyseurs de l'hydrogénation, l'or et l'argent métalliques possèdent une activité modérée. La présence d'un catalyseur d'hydrogénation favorise la formation de l'hydrure. L'hydrure, $Au[SC(NH_2)_2]H$, traverse des étapes intermédiaires pour produire de l'or métallique et libérer la thiourée :

$$Au[SC(NH_2)_2]H \longrightarrow \text{produits intermédiaires} \longrightarrow Au + SC(NH_2)_2 + \text{produits} \qquad (6.12)$$

Les réactions d'hydrogénation se divisent en deux groupes (19) : le premier groupe suggère un clivage hétérolytique de l'hydrogène avec la formation d'un hydride intermédiaire (réaction 6.10) et le second propose une fission homolytique durant laquelle l'hydrogène est directement lié au métal (réaction 6.12) :

$$2\ MeL^{(m-n)} + H_2 \rightleftharpoons 2\ MeL_n^{m+} + 2n\ L^- \qquad (6.13)$$

Ces deux types de réaction sont du premier ordre en ce qui concerne la pression d'hydrogène mais sont différents par rapport à la concentration de l'ion métallique. En effet, le clivage hétérolytique est d'ordre un et celui homolytique, d'ordre deux par rapport à la concentration de l'ion métallique.

Le fait que l'hydrogénation du complexe or-thiourée soit d'ordre un par rapport à la concentration d'or suggère que cette réduction se déroule selon un clivage hétérolytique. Halpern (19) a également affirmé que la réduction d'un tel complexe procède selon un mécanisme hétérolytique (voir éq. 6.1). De plus, l'influence de la surface métallique affecte la réduction. Nous avons observé un placage d'or sur certaines parties métalliques de l'autoclave ou encore à la surface du catalyseur tel que le fil de platine. Ces éléments plaident également en faveur d'un mécanisme hétérolytique. Toutetois, l'effet de germes n'a pas entièrement été vérifié; les germes d'or n'ont pas montré d'effet nettement défini.

L'étude électrochimique menée afin de déterminer la nature du mécanisme intervenant lors de la réduction du complexe $Au(SC(NH_2)_2)_2^+$ par l'hydrogène laisse croire que nous sommes en présence d'un processus électrochimique (fig. 6.23 et 6.24). Nous constatons certaines similitudes dans les courbes obtenues lors de travaux faits sur la réduction du nickel par l'hydrogène (24). Nous pouvons donc dire que le complexe or-thiourée est réduit par l'hydrogène selon la réaction 6.5 :

$$Au[SC(NH_2)_2]_2^+ + \tfrac{1}{2}\ H_2 \rightleftharpoons Au + 2\ SC(NH)_2 + H^+ \qquad (6.14)$$

Nous avons constaté que l'argent précipite avec l'or durant l'hydrogénation; nous pouvons même dire qu'il précipite après l'or (fig. 6.20). En règle générale, ce sont les métaux les plus nobles et leurs complexes qui précipitent les premiers. Par conséquent l'argent est réduit après l'or selon les données thermodynamiques du tableau 6.3 et comme le montrent les résultats de la figure 6.20.

Le mécanisme de réduction de l'argent pourrait donc être similaire à celui de l'or :

$$Ag[SC(NH_2)_2]_3^+ + \tfrac{1}{2}\ H_2 \rightleftharpoons Ag + 3\ SC(NH_2)_2 + H^+ \qquad (6.15)$$

Éventuellement, l'argent passe également par des étapes intermédiaires telles que la formation d'un hydrure métallique.

Tableau 6.3 - Valeurs thermodynamiques de certains complexes de thiourée (26)

complexe	log B_x
$Au[SC(NH_2)_2]_2^+$	21.50
$Ag[SC(NH_2)_2]_3^+$	13.10
$Cu[SC(NH_2)_2]_4^{2+}$	15.4
$FeSO_4SC(NH_2)_2$	6.64

Nous constatons cependant que le complexe cuivre-thiourée se devrait de précipiter avec le complexe argent-thiourée, ayant un log Bx de 15.4 par rapport à 13.10 pour l'argent. Toutefois le cuivre n'est pratiquement pas réduit. Le fer n'est pas réduit du tout et cela coincide avec les données thermodynamiques qui lui attribuent un log Bx de 6.64, loin derrière l'or. Une raison probable qui explique la réduction préférentielle du complexe argent-thiourée par rapport au complexe cuivre-thiourée réside dans le fait que ce dernier possède une charge divalente contrairement au premier qui en a une univalente. Ainsi le complexe $Ag[SC(NH_2)_2]_3^+$ serait plus susceptible à la réduction par l'hydrogène que le complexe $Cu[SC(NH_2)_2]^{2+}$ justement à cause de sa charge.

6.5.2 Réduction de l'or par l'hydrogène en milieu organique

La réduction de l'or contenu dans un mélange organique d'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) 40 % et de tributyl phosphate (TBP) 10 % est possible et se produit avec une bonne cinétique.

La figure 6.25 illustre que l'augmentation de la pression d'hydrogène provoque une augmentation de la cinétique de précipitation de l'or (à 100 °C). Nous voyons que la récupération de l'or augmente de 80 % à 92 % lorsque la pression totale passe de 1 380 kPa à 4 140 kPa et ce, après quatre heures d'essai.

Il est possible d'opérer à plus faible pression d'hydrogène et de parvenir à une réduction plus rapide de l'or en augmentant la température à 120 °C (fig. 6.26). Environ 90 % de l'or contenu dans le mélange organique est réduit en six heures avec une pression totale de seulement 70 kPa.

Les résultats expérimentaux montrent qu'il est plus facile de précipiter l'or par hydrogénation d'un solvant organique que par hydrogénation d'un système aqueux. La précipitation en milieu aqueux nécessite l'utilisation d'un catalyseur (tel que le nickel ou le platine) pour parvenir à une bonne cinétique tandis que la réduction à partir du solvant organique se fait directement.

Les différentes raisons qui peuvent expliquer la meilleure performance de l'hydrogénation de l'or à partir du solvant organique plutôt que du milieu aqueux sont les suivantes. Nous savons qu'en général la solubilité de l'hydrogène est plus élevée en milieu organique que dans une solution aqueuse (18). Par conséquent le milieu organique est favorisé par la plus grande concentration de l'hydrogène. En second lieu, la thiourée environnant les atomes d'or est beaucoup moins importante dans le milieu organique et facilite ainsi la réduction du complexe or-thiourée (en supposant que l'or ait été extrait sous la forme du complexe or-thiourée). Nous avons vu auparavant que la concentration croissante de

thiourée défavorise la réduction de l'or. L'acidité du système est un autre facteur qui, en grandissant, ralentit l'hydrogénation de l'or. En milieu de solvant organique, l'acidité étant moins importante qu'en milieu aqueux, la réduction de l'or progresse plus facilement. Rappelons que l'hydrogénation génère des ions hydroxyles.

Nous n'avons pas étudié les précipités d'or obtenus par hydrogénation du solvant organique à cause de la très faible quantité de produit obtenu. Le traitement par l'hydrogène a provoqué un noircissement du solvant, ce qui pourrait indiquer une certaine détérioration de l'extracteur. Nous pourrions toutefois préciser et quantifier par analyse infrarouge si l'organique se détériore et à quel niveau.

L'hydrogénation directe de l'or contenu dans un solvant organique montre un aspect prometteur en offrant des conditions de pression faible, soit 70 kPa, et en éliminant l'étape d'élution de l'organique avant la précipitation du métal précieux. Il sera nécessaire de quantifier la dégradation de l'organique, si dégradation il y a, lorsque des travaux seront entrepris pour explorer cette voie.

RÉFÉRENCES

1. Finkesltein, N.P. « The chemistry of the extraction of gold from its ores »; Gold Metallurgy in South Africa, R.J. Adamson, dir., Chamber of Mines of South Africa, Johannesburg; 284-351; 1972.

2. Van Lierde, A., Ollivier, P. et Lesoille, M. « Développement du nouveau procédé de traitement pour le minerai de Salsigne »; Ind. min. Les Tech. 399-410; 1982.

3. Anon. « Homestake uses carbon-in-pulp to recover gold from slimes »; World Min. 27:12: 44-49; 1974.

4. Barnes J.E. et Edwards, J.D. « Solvent extraction at INCO's Acton precious metal refinery »; Chem. Ind. 5:151-155; 1974.

5. Reavell L.R.P. et Charlesworth, P. « The application of solvent extraction to platinum group metals refining »; Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC '80; Liège, Belgique; 1980.

6 Edwards, R.F. « Selective solvent extractants for the refining of platinum metals »; ISEC '77, CIM, volume spécial, 21: 24-31; Montréal; 1979.

7. Harris, G.B. et Stanley, R.N. « Hydrometallurgical treatement of silver refinery anode slimes »; Proc. 10th IPMI Conf., 9-12 juin 1986; Lake Tahoe; 1986.

8. Demopoulos, G.P., Pouskouleli, G. et Ritcey, G.M. « A novel solvent extraction system for the refining of precious metals », présenté à la Int. Solv. Extr. Conf. ISEC '86; RFA, 1986.

9. Deschênes, G. et Ghali, E. « Leaching of gold from chalcopyrite concentrate by thiourea »; Hydromet. 20:179-202; 1988.

10. Deschênes, G. « Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation »; CIM Bull. 79:895:76-83; 1986.

11. Deschênes, G. « Investigation on the potential techniques to recover gold from thiourea solution »; Proc. Int. Symp. Gold Metall.; 23-26 août 1987, Winnipeg; 359-378; 1987.

12. Odaka, T., Goto, S., Asakura I. *et al.* « Method of recovering gold and silver from aqueous solutions containing thiourea, gold and silver »; Jap. Pat. 60-103138; juin 1985.

13. Bodson, F.J.J. « Procédé de récupération de l'argent et éventuellement de l'or contenus dans une matière de départ solide »; brevet canadien 1 090 141; nov. 1980.

14. Schulze, R. « Hydrometallurgical winning of precious metals using thiourea », German Pat DE 3401961, août 1984.

15. Anon. « Gold from Russia's Muruntau Deposit »; Coal, Gold & Base Met. 26:75; 1978.

16. Findlay, M. « The use of hydrogen to recover precious metals »; Precious Metals 1982, El Guindy, dir.; Pergamon Press, Toronto; 477-501; 1983.

17. Webster A.H. et Halpern, J. « Homogeneous catalytic activation of molecular hydrogen in aqueous solution by silver salts. III. Precipitation of metallic silver from solutions of various silver salts »; J. Phy. Chem. 61:1245-1248; 1957.

18. Xing, L.R. et Distin, P.A. « Gold reduction from dibutyl carbitol with use of hydrogen », Process. Min. Proc. Extr. Metall.; 27 oct.-3 nov. 1984; Kunning, Chine; 1984.

19. Halpern, J. « Homogeneous catalytic activation of molecular hydrogen by metal ions and complexes »; J. Phy. Chem. 6:398-403; 1959.

20 Meddings, B. et Mackiw, V.N. « The gaseous reduction of metals from aqueous solutions »; Proc. Int. Symp. Unit Proc. Hydromet.; 24-28 fév. 1963; Dallas, Texas; 345-383; 1963.

21. Forward, F.A. et Halpern, J. « Precipitation of uranium from carbonate solutions by reduction with hydrogen »; Trans. Can. Inst. Min. Met. 56:365-368; 1953.

22. O'Brien, R.N., Forward F.A. et Halpern, J. « Precipitation of vanadium from aqueous vanadate solutions by reduction with hydrogen »; Trans. Can. Inst. Min. Met. 56:369-372; 1953.

23. Groenewald, T. « Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold(I)thiourea complex ions »; J. Appl. Electrochem. 5:71-78; 1975.

24. Nagai, T. et Sato, M. « An electrochemical aspect on pressure precipitation of nickel »; Proc. Int. Symp. Hydromet.; 25 fév-1er mars 1973, 16-41; 1973.

25. Nagamori, M. « Optimisation de la fusion du précipité d'or »; Actes du Séminaire; février 1985, Val d'or; 1985.

26. Hiskey, J.B. « Thiourea as a lixiviant for gold »; Proc. Gold. Silver. Leaching. Recovery and Economical Processing; 1981, W.J. Larson, W.C. Schlitt et J.B. Hiskey, dir.; 83-91; 1981.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié l'effet de la température, de la pression, de l'acidité, de la composition de la solution et de la nature des catalyseurs sur la réduction sous pression d'hydrogène. Une étude électrométallurgique a été entreprise pour explorer le mécanisme en question. Nous avons fait appel à différentes méthodes analytiques pour déterminer la composition des précipités obtenus. Le procédé offre une bonne sélectivité pour ce qui est de précipiter l'or et l'argent dans une solution de thiourée renfermant du fer et du cuivre. Les concentrations d'or et d'argent peuvent être réduites à 0.2 ppm et à 0.1 ppm, respectivement à 70 kPa H_2 et à 28 °C. La thiourée n'a pas semblé se décomposer au cours des essais. L'utilisation de métaux comme le nickel en poudre ou le platine permet d'activer la réaction et d'améliorer la réduction en milieu aqueux. L'hydrogénation du mélange organique D2EHPA 40 % et TBP 10 % permet la réduction de l'or à faible pression d'hydrogène (70 kPa), mais une température supérieure à 100 °C est nécessaire pour obtenir une réduction rapide.

Chapitre 7 :
CONCLUSIONS

7.1 LIXIVIATION

L'or contenu dans un concentré de chalcopyrite peut être lixivié par la thiourée sans addition d'agent oxydant du fait que le concentré fournit ses propres oxydants (ions ferriques et cuivriques).

L'utilisation d'agents oxydants tels que le sulfate de fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène accélère la cinétique de lixiviation tout en augmentant l'extraction de l'or qui atteint jusqu'à 96 %. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est toutefois préférable parce qu'elle occasionne une plus faible consommation de thiourée que le sulfate de fer et introduit moins d'impuretés que ce dernier.

Le potentiel de lixiviation doit être >185 mV (E.C.S.) pour obtenir une récupération d'or acceptable.

La récupération de l'or s'est révélée d'ordre zéro par rapport à la concentration de thiourée et également par rapport à la concentration de l'oxydant. L'énergie d'activation du système est évaluée à 0.8 kcal/mole^{-1}.

Le lavage à l'acide avant la lixiviation de l'or, les pulpes à forte densité et l'utilisation d'anhydride sulfureux durant la lixiviation sont avantageux pour le système car ils abaissent la consommation de thiourée. L'anhydride sulfureux augmente également l'extraction de l'argent et le lavage à l'acide diminue la consommation d'anhydride sulfureux.

Les températures supérieures à 40 °C et les pH >2 ne favorisent pas l'extraction de l'or et causent une décomposition de la thiourée.

La lixiviation du résidu de chalcopyrite ne nécessite l'apport d'aucun oxydant et la présence du soufre élémentaire n'interfère pas avec la dissolution de l'or. Jusqu'à 93 % de l'or a été récupéré et également 75 % de l'argent.

7.2 DIAGRAMMES DE POURBAIX

Les diagrammes de Pourbaix du système or–thiourée–eau corroborent certains résultats expérimentaux de la section 4.3. Les observations suivantes découlent de l'étude de ces diagrammes.

L'or est soluble sous forme du complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ en présence de thiourée.

Le pH influence la réaction de l'or avec la thiourée et cette réaction est confinée à des pH acides.

L'augmentation de la concentration de thiourée et de son espèce oxydée, soit le disulfure de formamidine, est favorable à la dissolution de l'or mais c'est toutefois le rapport thiourée/disulfure de formamidine qui est déterminant pour le système optimal. Le rapport optimal est 4.

L'augmentation de la concentration d'or d'un système restreint sa zone de stabilité.

La protonation de la thiourée et aussi du disulfure de formamidine produit une modification considérable du domaine de stabilité du complexe or-thiourée. Théoriquement, il paraît possible d'atteindre des potentiels plus élevés à de fortes acidités et sans compromettre la stabilité du complexe concerné.

7.2.1 Purification et concentration de la solution

Il a été démontré que la cémentation avec une poudre d'aluminium est la meilleure option pour précipiter l'or d'une solution de thiourée acidifiée avec du H_2SO_4, le plomb, le zinc et le fer n'étant pas aussi efficaces. Toutefois le contenu en or du cément d'aluminium n'est pas très élevé.

Le charbon activé récupère l'or d'une solution de thiourée, mais il extrait simultanément la thiourée et les autres espèces métalliques présentes.

Parmi les différents types de résines échangeuses d'ions, ce sont les cationiques acides qui extraient le mieux le complexe or-thiourée. Le chargement démontre une certaine sélectivité. L'élution de l'or de la résine peut se faire avec une solution de thiosulfate ou de cyanure de sodium.

C'est un mélange de D2EHPA et de TBP qui a produit la meilleure extraction de l'or d'une solution de thiourée. Toutefois la capacité du système est relativement faible. Une réextraction de l'or du système organique est facilement réalisable avec une solution de HCl.

7.3 RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE

7.3.1 Système aqueux

D'après les résultats expérimentaux, une nucléation hétérogène explique la précipitation de l'or à partir d'une solution de thiourée sous l'action de l'hydrogène gazeux.

La réaction se catalyse avec le nickel ou le platine avec des énergies d'activation respectives de 2.8 kcal/mole et de 6.1 kcal/mole.

La vitesse de précipitation est du premier ordre par rapport à la concentration de l'or.

La présence de catalyseurs permet d'obtenir une meilleure cinétique de précipitation avec de faibles pressions d'hydrogène et à la température ambiante. Cependant, il est possible qu'un mécanisme de cémentation intervienne lorsque le nickel est utilisé.

La précipitation de l'argent se produit simultanément avec celle de l'or mais les autres impuretés, telles que le cuivre et le fer, restent en solution.

Aucune décomposition de thiourée n'a été observée durant les essais.

7.3.2 Système organique

La réduction du complexe or-thiourée contenu dans un système D2EHPA - TBP peut se faire à partir d'hydrogène gazeux.

La réduction par l'hydrogène nécessite une température supérieure à 110 °C mais ne requiert pas de pression d'hydrogène élevée ni de catalyseur pour obtenir une bonne cinétique.

ANNEXE I

ÉTUDE DES PRÉCIPITÉS FORMÉS À PARTIR DES SOLUTIONS DE LIXIVIATION DU CONCENTRÉ PAR LA THIOURÉE

La lixiviation du concentré de chalcopyrite aurifère par la thiourée produit une bonne extraction de l'or. Cependant, le fer et le cuivre sont aussi dissous durant la lixiviation, mais en faible quantité. La liqueur de lixiviation n'est d'ailleurs pas stable et le soufre élémentaire ainsi que d'autres précipités sont formés. L'identification des précipités est l'objet de cette étude et servira à comprendre plus en détail ce qui se passe.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

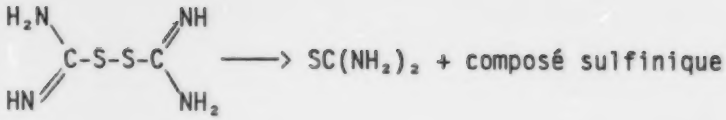
Des échantillons ont été prélevés dans le fond des récipients de verre contenant les solutions de lixiviation qui ont reposé quelque temps. Après filtration, les échantillons ont séché dans un dessicateur et ont été analysés par diffraction des rayons X, avec la microsonde et aussi par spectroscopie à l'infrarouge.

Les échantillons ont été montés sur des disques d'aluminium et recouverts d'une mince couche de carbone pour l'analyse avec le microscope électronique à balayage. Le solide a également été monté sur un disque de plastique Araldite et poli jusqu'à 2 µm pour l'analyse avec la microsonde couplée à un analyseur à énergie dispersive (EDAX).

Dans le cadre de l'étude de spectroscopie à l'infrarouge, environ 1.5 mg d'échantillon a été prélevé et mélangé à 300 mg de KBr puis broyé pendant cinq minutes. Par la suite, 250 mg du mélange a été comprimé sous forme de disque. Le spectre a été enregistré dans la zone d'infrarouge en mode de faisceau double et utilisant un disque de bromure de potassium comme référence. Un spectromètre Beckman IR-4260 a servi à cette étude. De plus, la préparation des produits étalons de disulfure de formamidine et du complexe cuivre-thiourée a été nécessaire. Le disulfure de formamidine, sous forme de sulfate, a été préparé par oxydation de la thiourée avec du H_2O_2 30 % dans une solution acide H_2SO_4 0.1 M (concentration similaire à la solution de lixiviation). L'addition d'alcool éthylique a permis la précipitation du composé cristallin. Le composé tri-thiourée-sulfate de cuivre dihydraté a été préparé par oxydation de la thiourée avec du sulfate de cuivre dans une solution neutre et aussi dans une solution H_2SO_4 0.1 M (1).

RÉSULTATS

Une agglomération jaune, un solide brun pâle et des cristaux blancs ont été observés comme précipités formés à partir des solutions de lixiviation. D'après les résultats de la diffraction des rayons X, le solide jaune s'est avéré du soufre élémentaire partiellement amorphe à cause de son faible pouvoir de diffraction. Le soufre élémentaire est formé à partir de la réduction du disulfure de formamidine par le SO_2 présent dans le système (2) :



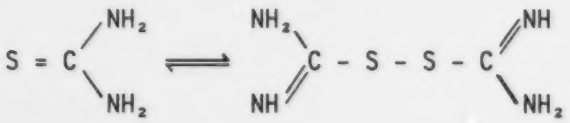
$$\text{composé sulfinique} \longrightarrow CNNH_2 + S$$

Le composé brun pâle a été identifié par diffraction des rayons X comme étant de la kornélite, plus communément appelée sulfate de fer hydraté ($FeSO_4.15H_2O$).

Les cristaux blancs (fig. A.1) n'ont pas été identifiés par diffraction des rayons X à cause de la proximité de leurs bandes avec celles du disulfure de formamidine. Nous avons donc orienté nos efforts vers la microsonde et vers le microscope électronique à balayage. Le microscope électronique à balayage montre l'aspect de ces cristaux avec un agrandissement de 400 fois (fig. A.2). La microsonde a suggéré que ces cristaux sont représentés par un complexe cuivre-thiourée. La figure A.3 montre l'image prise par faisceau inversé et les figures A.4 et A.5 illustrent la distribution du soufre et du cuivre dans la structure des cristaux.

À cause de la difficulté d'isoler les cristaux de la masse du résidu prélevé, il n'a pas été possible de déterminer avec exactitude, par une méthode chimique, le rapport existant entre la thiourée et le cuivre dans ce complexe. La dissolution des cristaux dans une solution acide et le titrage de la thiourée avec de l'iodate de potassium (3) ont toutetois révélé que nous avons bien affaire à un complexe cuivre-thiourée et non pas à du disulfure de formamidine. Rappelons que le titrage avec de l'iodate de potassium ne permet pas de détecter le disulfure de formamidine et ainsi ce dernier n'interfère pas lors du titrage de la thiourée.

La différence entre les spectres à l'infrarouge de la thiourée (fig. A.6) et ceux des sels de disulfure de formamidine est attribuable à des liens moléculaires distincts (fig. A.7 et A.8) comme le montre l'équation suivante :



Sous forme cristalline et en solution, le disulfure de formamidine se présente comme un sel acide de base divalente. L'étirement des fréquences du lien NH de la thiourée, qui sont dans le niveau 3 400-3 000 cm^{-1}, est altéré et déplacé à de plus basses fréquences et le groupe NH_2, qui est à 1 625-1 615 cm^{-1}, est déplacé à de plus hautes fréquences. Dans les composés ayant la structure N-C=S, la fréquence du duo C=S est presque toujours couplée et contribue à nombre de bandes spectrales différentes désignées comme thioamides I, II, III et IV (1 470 cm^{-1}, 1 420 cm^{-1}, 1 090 cm^{-1} et 730 cm^{-1} respectivement pour la thiourée). Les liens CN et NH contribuent aussi à ces bandes (4). L'altération du lien C=S et du lien C-N lors de l'oxydation de la thiourée produit une décroissance et (ou) un déplacement des bandes du thioamide (fig. A.7 et A.8). La bande du thioamide III dans le sel de sulfate est superposée par l'étirement de fréquence causé par l'ion sulfate (fig. A.8).

L'examen du spectre présent pour l'échantillon étudié (fig. A.9) révèle un complexe de thiourée plutôt que du disulfure de formamidine. De plus, aucun lien métallique n'est identifié par rapport à l'azote. Le tableau A.1 illustre les bandes d'absorption dans le spectre de l'infrarouge.

Dans les complexes de thiourée, lorsqu'un métal induit le lien M-S, l'étirement de fréquence pour le groupe CS diminue et celui pour le groupe CN augmente sans changement appréciable de l'étirement du groupe NH (1). Montenero et Pelizzi (5) ont trouvé que les bandes des thioamides II et IV dans le spectre de la thiourée sont déplacées de 15-20 cm^{-1} dans le cas de complexation avec le Cu(I). La bande du thioamide II du spectre du complexe $Cu_2(SC(NH_2)_2)5.SO_4.2H_2O$ est déplacée à 1 385 cm^{-1} et celle du thioamide IV à 710 cm^{-1}. Le spectre du complexe $Cu(SC(NH_2)_2)SC1$ montre un mouvement du thioamide II à 1 379 cm^{-1} et du thioamide à 710 cm^{-1} (6). Le spectre du tri-thiourée sulfate de cuivre hydraté préparé en solution neutre et également en milieu H_2SO_4 0.1 M sont similaires et montrent le même déplacement des bandes du thioamide II et du thioamide IV observées à 1 395 cm^{-1} et 720 cm^{-1} (fig. A.10). Ce produit hydraté, qui a été analysé, n'était pas pur, ce qui explique la différence de position des raies. De plus, le spectre de ce complexe organo-métallique montre un déplacement de la bande reliée au thioamide II à 1 395 cm^{-1} et celle du thioamide IV à 712 cm^{-1}, indiquant ainsi que la coordination du métal se fait avec l'atome de soufre (fig. A.11).

L'ion sulfate est présent sans aucune altération de la symétrie. Ainsi, la coordination du métal avec un atome d'oxygène n'est pas possible. En conséquence, le précipité blanc cristallin se doit d'être un composé contenant la thiourée, le cuivre métallique et des ions sulfates, le cuivre étant lié à la thiourée par un atome de soufre.

CONCLUSION

Le soufre élémentaire, la kornélite et le complexe cuivre-thiourée ont été identifiés comme produits issus de la précipitation des liqueurs de lixiviation de chalcopyrite.

RÉFÉRENCES

1. Pass, G. et Haydn, S. « Practical inorganic chemistry » (2e éd.); Londres, Chapman and Hall; 1972.

2. Hiskey, J.B. « Thiourea leaching of gold and silver-Technology update and additional applications »; Min. & Metall. Process. 1:3:173-179;1984.

3. Calokerinos, A.C. et Hadjiioannou, T.P. « Direct potentiometric titration of thiosulfate, thiourea and ascorbic acid with iodate using an iodide ion-selective electrode »; Microchem. J. 28:464-469; 1983.

4. Bellamy, L.J. « The infrared spectra of complex molecules »; Londres et New York, Chapman and Hall; 6:216; 1980.

5. Nakamoto, K. « Infrared spectra of inorganic and coordination compounds »; (2e éd.); New York, Wiley-Interscience; 111-10: 209-210; 1970.

6. Montenero, A. et Pelizzi, C. «Stabilization of oxidation state two of copper in thiourea complexes »; Inorg. Chim. Acta 6:644-646; 1972.

Figure A.1 – Aspect des produits de précipitation d'une solution de thiourée. Microscope électronique

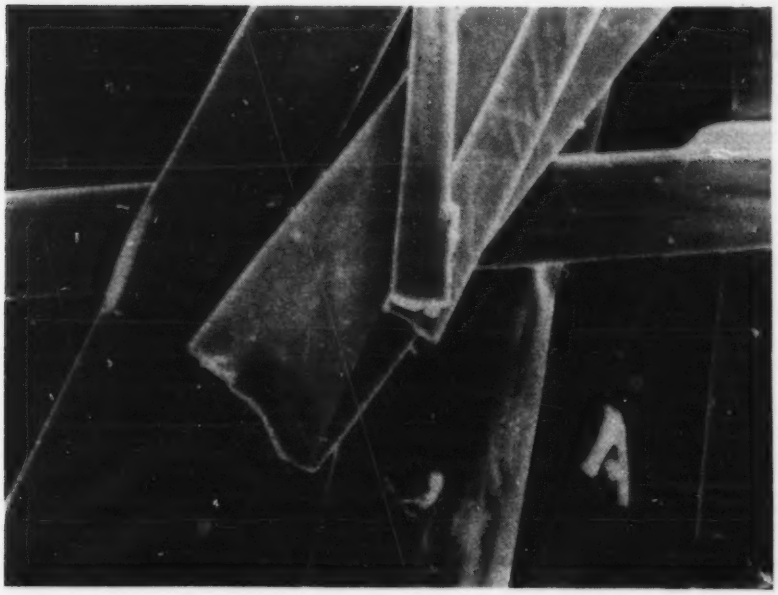


Figure A.2 – Cristaux de cuivre – Thiourée

Figure A.3 - Photographie par faisceau inversé du complexe cuivre-thiourée

Figure A.4 - Photographie montrant la distribution du soufre dans les cristaux

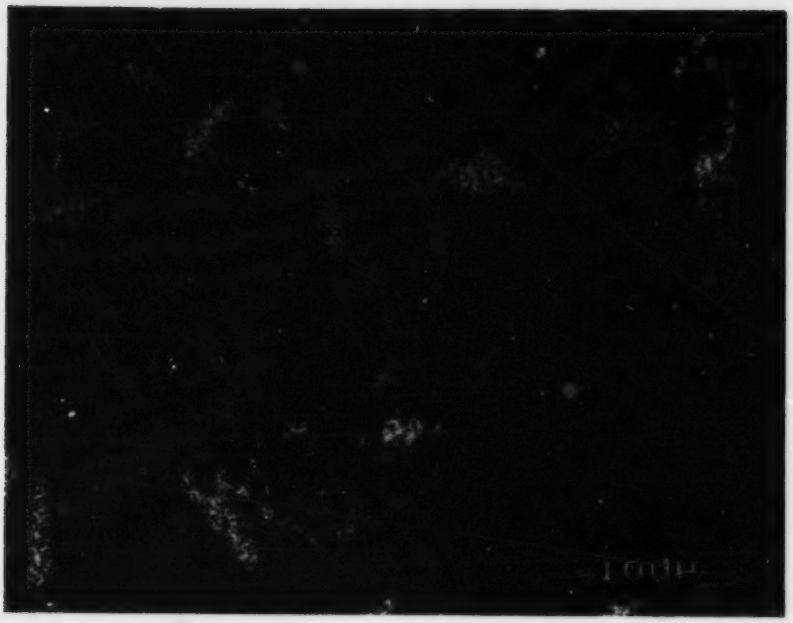


Figure A.5 – Photographie montrant la distribution du cuivre dans les cristaux

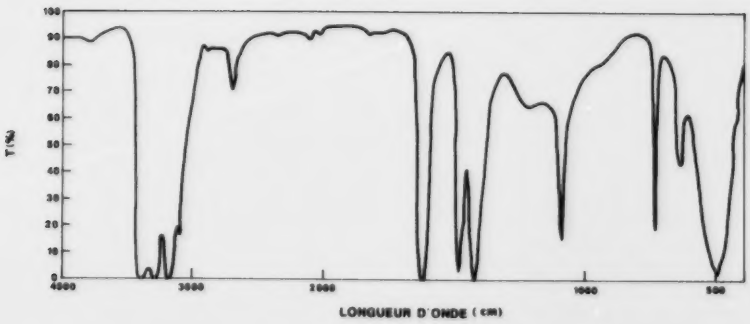


Figure A.6 – Spectre infrarouge de la thiourée

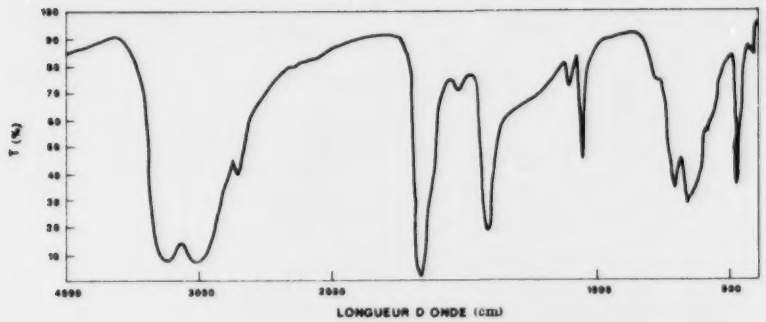


Figure A.7 - Spectre infrarouge du disulfure de formamidine dihydrochloré

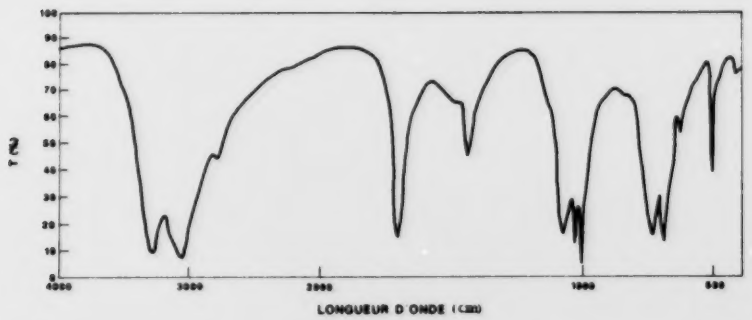


Figure A.8 - Produit d'oxydation de la thiourée (disulfure de formamidine) précipité dans du H_2SO_4 0.1 M

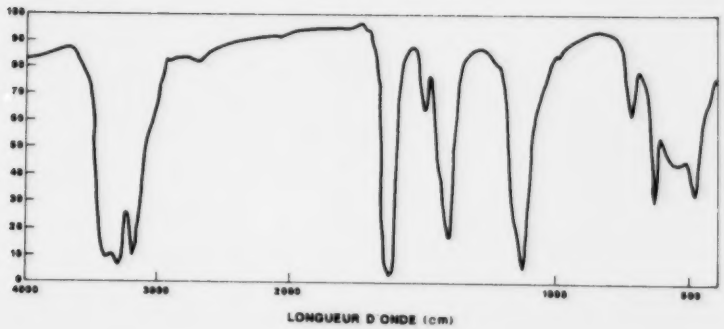


Figure A.9 – Échantillon du précipité principalement composé du complexe organo–métallique

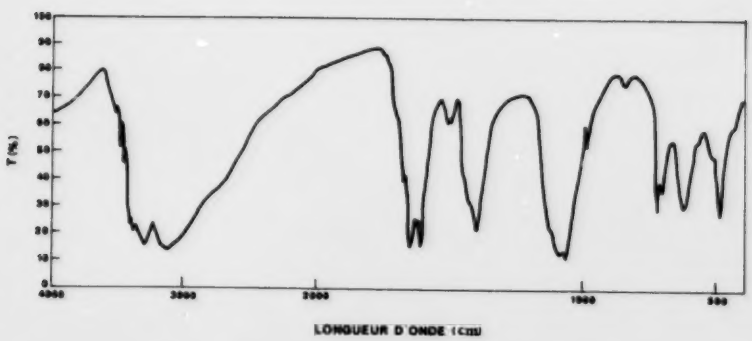


Figure A.10 – Complexe tris(thiourée) sulfate de cuivre hydraté (impur)

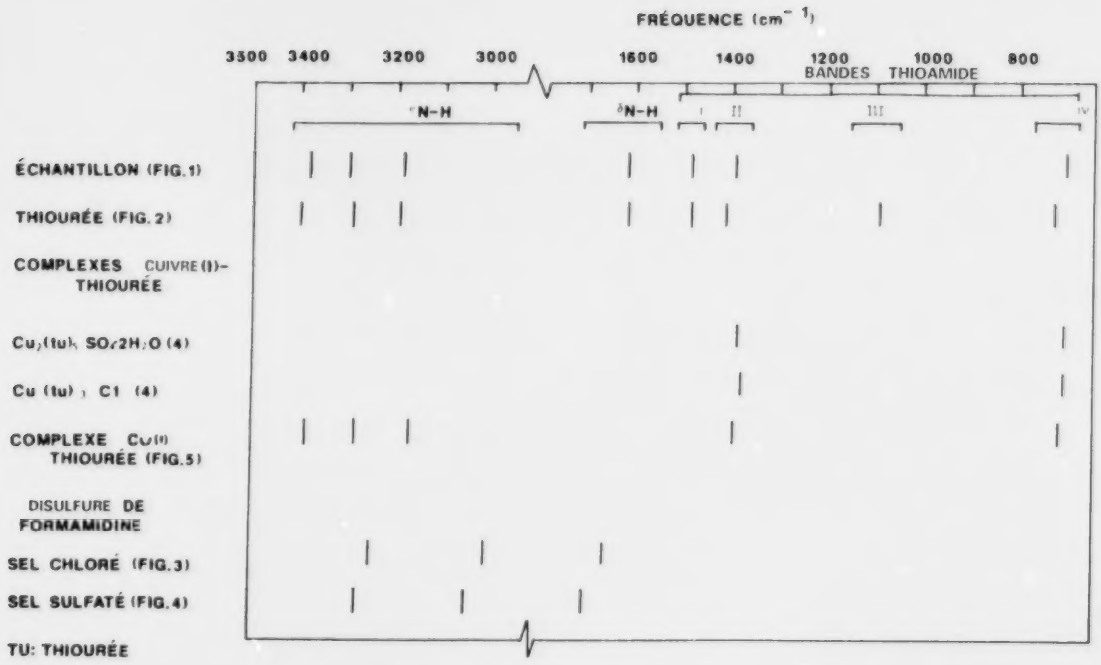


Figure A.11 – Diagramme des bandes d'absorption

Tableau A.1 - Bandes d'absorption

Longueur d'onde cm^{-1}	Espèce
3380 (tF)	
3298 (tF)	ν_{NH}
3182 (tF)	
2900 (tf,l)	
2690 (tf,l)	
1625-	
1615 (tF)	δ_{NH_2}
1486 (m)	Thioamide I
1422 (tf,ép)	
1395 (tF)	Thioamide II
1116 (tF)	SO_4^{2-} - ν_3
985 (tf,ép)	SO_4^{2-} - ν_1
712 (m)	Thioamide IV
629 (m)	SO_4^{2-} - ν_4
540 (F,L)	
478 (m)	

tF : bande très forte
F : bande forte
m : médium
tf : très faible
ép : épaulement d'un large pic
l : large pic

ANNEXE II

DÉTERMINATION DE LA FORME DE L'OR SUR DU CHARBON ACTIVÉ MIS EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION CONTENANT LE COMPLEXE OR-THIOURÉE

INTRODUCTION

L'introduction du charbon en pulpe (CEP), dans les années 70, a donné un essor à l'industrie aurifère. On retrouve maintenant diverses techniques qui utilisent le charbon activé pour récupérer l'or d'une solution de cyanure. En plus d'être mis en contact avec la pulpe (CEP), le charbon est parfois directement introduit à l'étape de lixiviation (CEL) ou encore utilisé dans une colonne (CEC).

Une fois adsorbé sur le charbon, l'or doit être déplacé ou élué. Ainsi, le charbon chargé est contacté avec une solution qui déplacera l'or. Différentes techniques existent (1) et elles offrent une cinétique de désorption dépendante de leurs conditions d'opération (pression atmosphérique ou système pressurisé, T>98 °C ou T<98 °C; solution de NaOH NaCN ou solvant organique). Cette cinétique est dépendante de la forme de l'or chargé sur le charbon et également des autres impuretés chargées.

La forme sous laquelle l'or se charge sur le charbon est toutefois décisive pour le succès de l'élution. Cette étude a pour but de définir sous quelle forme l'or se charge sur du charbon à partir d'une solution de thiourée.

PRINCIPE

Trois modèles ont été proposés pour l'adsorption de l'or sur du charbon activé à partir d'une solution de cyanure (2). Le premier prône la formation d'ions pairés (double couche), le second se base sur l'adsorption du composé insoluble $Ca[Au(CN)_2^-]_2$ et le dernier favorise l'adsorption du composé $Au(CN)^{2-}$ suivie de sa décomposition en AuCN. Les observations actuelles suggèrent que tous ces modèles sont partiellement corrects mais que celui qui est le plus probable est le premier, soit l'adsorption par ions pairés.

Des études par analyse Mossbauer et par ESCA (3-4) indiquent que l'or ne change pas d'état d'oxydation lorsqu'il est adsorbé par du charbon. D'autres travaux (5) menés par ESCA avec des analyses simultanées pour C, H et Au ont révélé que l'azote est déficient, ce qui suggère un mélange $Au(CN)_2^-$/AuCN. De plus, l'observation des sections polies ont montré une prédominance du composé AuCN à la surface des particules de charbon exposées à l'oxygène.

Toutefois en milieu acide, le complexe $AuCl_4^-$ est décomposé et l'or est réduit sous forme métallique à la surface du charbon activé (6). C'est pourquoi l'utilisation du charbon activé devient moins attrayante en milieu chloré car il est alors difficile de désorber l'or métallique de ce dernier.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Du charbon activé Calgon GRC-22 a été trempé dans de l'eau distillée durant 24 heures. Par la suite, 100 grammes de charbon humide ont été introduits dans une bouteille en verre de 500 mL contenant 200 mL d'eau distillée et brassés durant 24 heures à l'aide d'un agitateur mécanique. Par après, le charbon a été déposé sur un tamis de 16 mesh et le matériel retenu a été mis en contact durant dix minutes avec une solution HCl 3% puis retamisé à 16 mesh. Finalement, le charbon a été lavé à l'eau distillée et mis en sac. Un échantillon a été prélevé pour en déterminer la teneur en eau. La valeur obtenue est de 44.8% H_2O.

Une fine poudre de charbon activé (Anachemia) a également été utilisée. Le prétraitement qui précède le chargement a été similaire à l'exception du tamisage qui n'a pas été nécessaire.

Différentes solutions d'or ont été préparées pour servir à l'expérimentation. La solution de cyanure a été produite par addition de $KAu(CN)_2$ à une solution de NaOH. La solution chlorée est faite par addition de $HAuCl_4.3H_2O$ (Johnson Matthey) à une solution de HCl et celle de thiourée par addition de $HAuCl_4$ (Engelhard Ind.). Le tableau donne l'information sur les solutions synthétiques.

Tableau B.1 – Composition des solutions d'or

Solution	Au (mg/L)	pH	autre
Thiourée	102	1.2	Thiourée : 0.5 g/L
Cyanure	98	10.6	CN_T^- : 10 ppm
Chlorure	93	1.0	

Un volume de 400 mL de chaque solution a été introduit dans un Erlenmeyer de 500 mL puis désoxygéné avec de l'azote. Deux cent cinquante milligrammes de charbon ont été introduits et le mélange a été agité par une barre magnétique durant quatre heures à température ambiante. Des prélèvements de solutions (5 mL) ont été faits pour déterminer la cinétique de chargement et les échantillons ont été analysés pour l'or par spectroscopie d'absorption atomique. Le charbon a été filtré à la fin de l'expérience puis lavé avec 100 mL H_2O distillée et séché dans un dessicateur. L'expérimentation a été faite dans une chambre sous vide pour minimiser l'effet de l'oxygène. On a accès à l'expérimentation avec une paire de manchons fixés aux murs de cette chambre.

Les échantillons de charbon activé ont été analysés par différentes techniques : 1) la diffraction des rayons X, 2) la technique Guinier, 3) la microscopie électronique à balayage et 4) la spectroscopie photoélectronique aux rayons X (ESCA).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le tableau B.2 montre le chargement en or dans chacun des milieux.

Tableau B.2 – Chargement en or sur du charbon activé pour différents systèmes aqueux. Température ambiante, 4 heures

Système	Charbon	Chargement (kg Au/t)
Thiourée	grossier	62.0
	poudre	116.8
Cyanure	grossier	25.8
	poudre	114.2
Chlorure	grossier	120.0
	poudre	144.5

Nous voyons qu'avec du charbon grossier, l'or est chargé plus fortement dans le milieu chloré avec 120 kg/t; puis vient au second rang le milieu de thiourée avec 62 kg/t et finalement le cyanure avec 26 kg/t. L'utilisation d'une poudre de charbon fait augmenter considérablement le chargement en or; du moins pour le milieu de thiourée et de cyanure. Les chargements des milieux thiourée, cyanure et chlorure sont respectivement de 117 kg/t, 144 kg/t et 144 kg/t. La principale raison de l'augmentation d'adsorption de l'or sur le charbon est l'accroissement de surface disponible lorsqu'on passe d'une particule grossière à une fine poudre. La teneur en or plus élevée facilite d'ailleurs l'analyse consécutive.

Il n'a pas été possible d'identifier ou de déceler de l'or dans les trois types d'échantillons en utilisant la diffraction des rayons X. Toutefois l'examen des échantillons par microscopie électronique a permis d'identifier la présence d'or à la surface du charbon. La figure B.1 nous montre l'aspect d'un granule de charbon activé chargé d'or (grossi 22 fois). Il s'agit d'un charbon chargé à partir de la solution de thiourée. Nous pouvons visualiser les pores à la surface du charbon (agrandissement de 100 fois). La figure B.3 illustre la localisation de l'or sur des particules de charbon. Nous voyons que l'or est adsorbé à la surface (partie claire) et pénètre par les pores jusqu'à une profondeur d'environ 200 à 300 µm. La figure B.4 nous montre la situation avec plus de détails.

L'examen de l'échantillon chargé avec le complexe or–thiourée a révélé la présence de soufre. Les observations d'une section polie par microscopie électronique à faisceau diffus et inversé et par micrographie de rayons X ont permis d'élaborer un profil de la teneur en soufre (de la surface vers l'intérieur.

Le tableau B.3 indique la présence de soufre sur le charbon. Le chargement en soufre se fait jusqu'à une profondeur d'environ 200 µm. La figure B.5 illustre cette analyse par faisceau diffus et inversé quoique le grandiant de soufre ne ressorte pas clairement de cette figure. Toutefois, cette méthode d'analyse ne nous permet pas d'identifier la forme du soufre ni celle de l'or.

Tableau B.3 – Profil de la teneur en soufre d'un échantillon de charbon activé chargé à partir d'une solution d'or-thiourée

Profondeur (µm)	S* (%)
15	2.3
50	1.6
100	1.4
150	0.1
225	0

* Teneur relative en soufre

Cependant la microscopie électronique nous a permis de visualiser l'or métallique à la surface d'un échantillon de charbon chargé à partir d'une solution chlorée, mais il n'a pas été possible de voir l'or métallique sur un échantillon de charbon mis en contact avec une solution de thiourée. Par contre, il a été détecté par diffusion des rayons X, ce qui porte à croire que l'or ne devrait pas nécessairement être sous forme métallique pour le système thiourée.

L'analyse par spectroscopie photoélectrique des rayons X ou ESCA nous permet d'identifier le niveau d'oxydation de l'or lorsqu'adsorbé sur le charbon. Nous avons donc soumis les poudres de charbon activé chargées d'or à partir des milieux de thiourée, de cyanure et de chlorure à l'analyse de surface ESCA. Le tableau B.4 renferme les résultats de l'analyse.

Tableau B.4 – Détermination par analyse ESCA de la charge atomique de l'or adsorbé sur du charbon activé

Milieu	Forme
Thiourée	85% Au^{+}, 15% Au°
Cyanure	Au^{+}
Chlorure	80% Au°, 20% Au^{3+}

Le tableau B.5 affiche les énergies de liaison du niveau $4f_{7/2}$ pour l'or à l'état métallique et pour certains de ses composés.

Tableau B.5 – Énergie de liaison pour l'or et différents composés d'or (7)

composé	$E_{4f_{7/2}}$ (eV)	État d'oxydation de l'or
Au	84.2	0
AuCN	85.4	+1
$KAu(CN)_2$	85.5	+1
$KAu\ Cl_4$	87.4	+3

a : Relative au carbone à 285.0 eV

En analysant les figures B.6a et B.6b qui représentent le spectre ESCA pour l'or adsorbé sur le charbon à partir d'une solution chlorée, nous constatons que deux pics (niveau $4f_{7/2}$) se distinguent.

Le premier pic apparaît à 87.8 eV et le second à 84.2 eV. En nous référant au tableau 5, nous pouvons identifier ces deux pics comme étant de l'or métallique localisé à 84.2 eV et de l'or de valence +3 sous forme de $KAuCl_4$, à 87.4 eV.

L'existence de l'or sous forme métallique, lorsqu'adsorbé sur du charbon à partir d'une solution acide chlorée, correspond aux résultats des travaux antérieurs(6). Nous sommes cependant quelque peu surpris de constater qu'une partie de cet or, environ 20%, soit restée sous forme de complexe.

La figure B.7 montre le spectre ESCA pour l'or adsorbé sur le charbon à partir de la solution de cyanure. L'énergie de liaison pour l'or est localisée à 85.5 eV, ce qui correspond au composé $KAu(CN)_2$ et à une valence de +1. Les résultats expérimentaux sont en accord avec la littérature (5) qui mentionne que l'or conserve sa forme de complexe cyanuré lorsque chargé sur du charbon.

Les figures B.8a et B.8b illustrent le spectre général et le spectre relié à la zone d'énergie de l'or pour l'analyse ESCA d'un charbon activé chargé à partir d'une solution de thiourée. La figure B.8b montre un pic à 85 eV, ce qui est très près de Au^+. De plus, un épaulement est discernable et sa prédominance se localise à environ 84 eV et correspond à Au°. Nous voyons ainsi que nous avons un mélange Au^+ -Au° avec des proportions de 85 % Au^+ pour 15 % Au°.

D'autres types de liaison ont été décelés sur le charbon. Les figures B.8c et B.8d nous montrent les liens C-S à environ 164 eV et NH_2 à environ 399.8 eV. Ces deux groupes sont communs au composé $SC(NH_2)_2$, soit la thiourée. Nous n'avons cependant pas fait de spectre pour la thiourée, mais nous concluons que, d'après ces faits, nous sommes en présence de thiourée. Les données montrent que le rapport moléculaire Au/thiourée est de 2, ce qui correspond également à la forme stoechiométrique du complexe $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$.

Il faudrait produire un spectre ESCA du composé $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ afin d'être tout à fait certains que c'est bien ce complexe que nous retrouvons sur le charbon. Mais toutes les indications montrent que l'or est en majorité (85%) sous forme Au^+. D'autres travaux ont également permis d'observer la présence de l'or(I) chargé à partir d'une solution de thiourée, mais ils n'ont toutefois pas décelé la présence d'or métallique (8).

Ce qui est inhabituel, c'est qu'une proportion de l'or adsorbé (~ 15%) à partir du système thiourée se retrouve sous forme élémentaire. Différentes hypothèses peuvent être avancées quant à la présence d'or métallique. La première possibilité est la décomposition du complexe or-thiourée avec le temps de séjour sur le charbon. La seconde hypothèse est la réduction de l'or par le vide créé dans la chambre de l'appareil. La troisième hypothèse est qu'une partie de l'or soit tout simplement réduite à l'état métallique durant le chargement. Toutefois, des travaux sont nécessaires afin de vérifier quelle hypothèse se révélera exacte.

La présence d'or métallique compromet cependant l'utilisation du charbon en tant que milieu permettant de récupérer l'or d'une solution de thiourée. En effet, sous cette forme, l'or devient très difficile à éluer et il serait essentiel de préciser la cause de cette réduction afin de rendre possible l'utilisation du charbon activé pour extraire l'or d'une solution de thiourée.

CONCLUSIONS

Les travaux faits sur les différents charbons chargés d'or contenus dans les solution de thiourée, de cyanure et de chlorure ont mené aux observations suivantes :

1. le complexe or-cyanure est adsorbé sans altération et ceci confirme les travaux précédemment publiés;

2. il est connu que l'or est réduit à l'état métallique lorsqu'adsorbé sur du charbon à partir d'une solution chlorée acidifiée et nous avons vérifié ce fait. Toutefois, nous avons constaté qu'une partie de l'or chargé est demeurée sous forme ionique (Au^{3+});

3. l'or adsorbé à partir du système thiourée reste en grande partie sous forme ionique c.-à-d. Au^{+}. Il est très probable que l'or demeure complexé à la thiourée sous la forme $Au[SC(NH_2)_2]_2^{+}$. Cependant, une partie de l'or adsorbé a été réduite sous forme métallique (~ 15%).

RÉFÉRENCES

1. Deschênes, G. « Techniques de Récupération de l'or d'une Solution »; Proceeding 1st CANMET's Seminar; Val-d'or, QC, 24-25 fév. 1988.

2. McDougall , G.J., Hancock, R.D., Nicol, M.J. et al. « The Mechanism of the Adsorption of Gold Cyanide on Activated carbon »; J.S. Afr. Ist Min. Metall. 80:9;344-5b; 1980.

3. Adams, M.D., McDougall, D.J. et Hancock, R.D. « Models for the Adsorption of Aurocyanide onto Activated Carbon 111. Comparison between the Extraction of Aurocyanide by Activated carbon, Polymeric Adsorbents and 1-Pentanol »; Hydromet. 19 97-115; 1987.

4. Cushion, J.D., McGrath, A.C., Volz, P. *et al.* « Direct Analysis of Gold Species on activated Carbon by Moss Bauer Spectroscopy »; Trans. Inst. Min. Metall., sous presse, 1988.

5. Muir, D. « Possible Technologies for Gold and other Precious Metals »; notes de cours, Québec, 1-4 juin 1988.

6. Gilmore, A.G., CANMET, MSL; résultats non publiés, 1975.

7. Jean, G.E. et Bancroft, G.M. « Au XPS and SEM Study of Gold Deposition at Low Temperatures on Sulphide Mineral Surfaces: Concentration of Gold by Adsorption/Reduction »; Geochemica et Cosmochimica Acta; 49:979-87; 1985.

8. Schmidt, R., Barbagelata, F., Harming, R. *et al.* «Adsorption of Gold from Acid Thiourea Solutions on Activated carbon »; Int. J. Min. Proc. 23:253-264; 1988.

Figure B.1 – Particule de charbon activé. Agrandissement : 22 fois

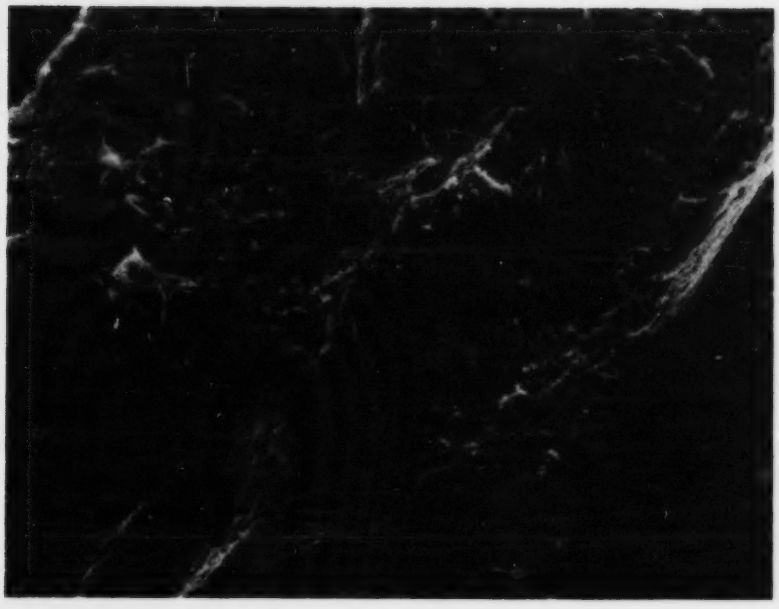


Figure B.2 – Aspect des pores à la surface du charbon activé. Agrandissement : 100 fois

Figure B.3 – Localisation de l'or sur des particules de charbon activé. Analyse par diffusion inversée du faisceau (AuLα)

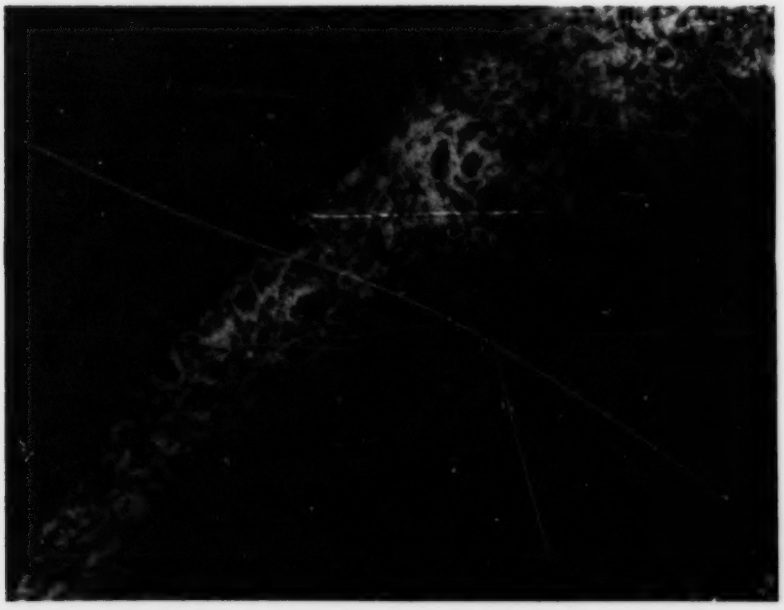


Figure B.4 – Vue détaillée des pores du charbon chargés d'or. Analyse par diffusion inversée du faisceau (AuLα)

Figure B.5 - Analyse du soufre par diffusion inversée du faisceau (Skα)

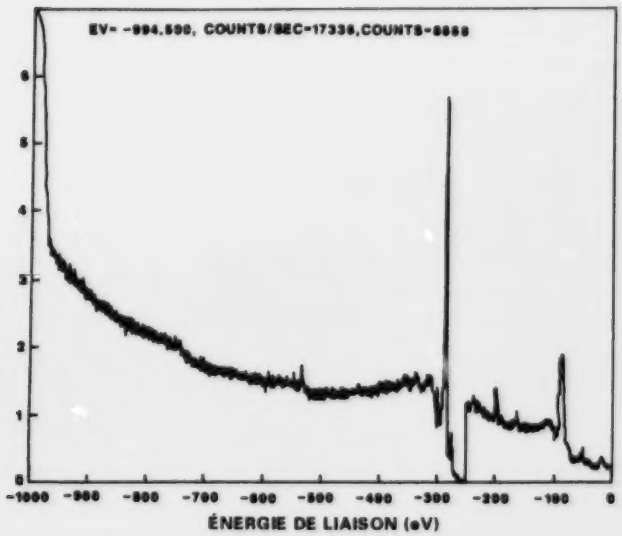


Figure B.6a - Spectre général ESCA du charbon activé chargé à partir d'une solution de chlorure d'or

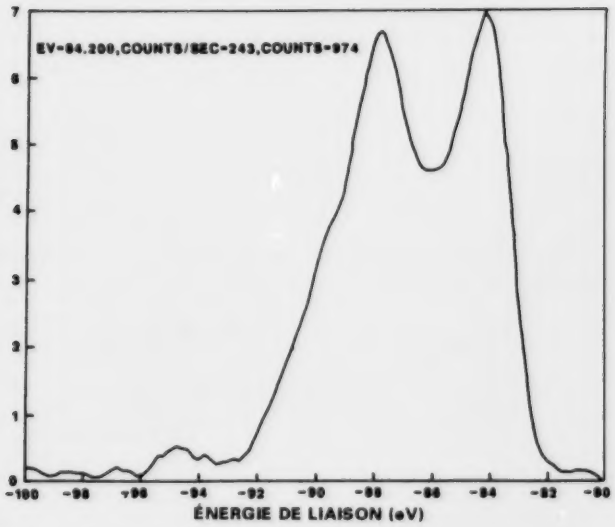


Figure B.6b – Spectre détaillé ESCA de la région de l'or pour un charbon activé chargé à partir d'une solution de chlorure d'or

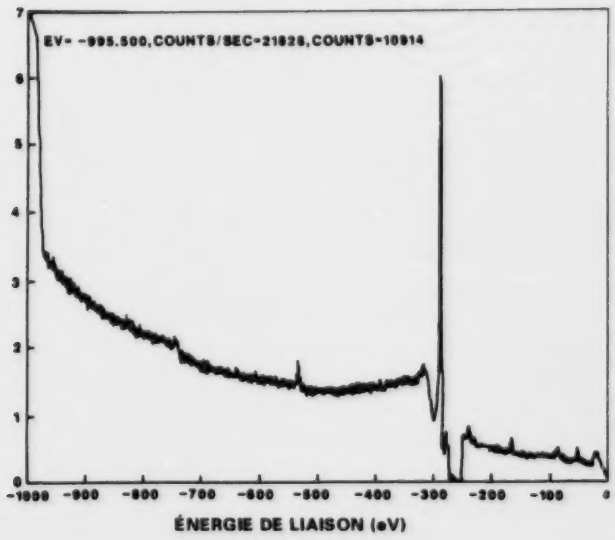


Figure B.7 – Spectre général ESCA du charbon activé chargé à partir d'une solution de cyanure d'or

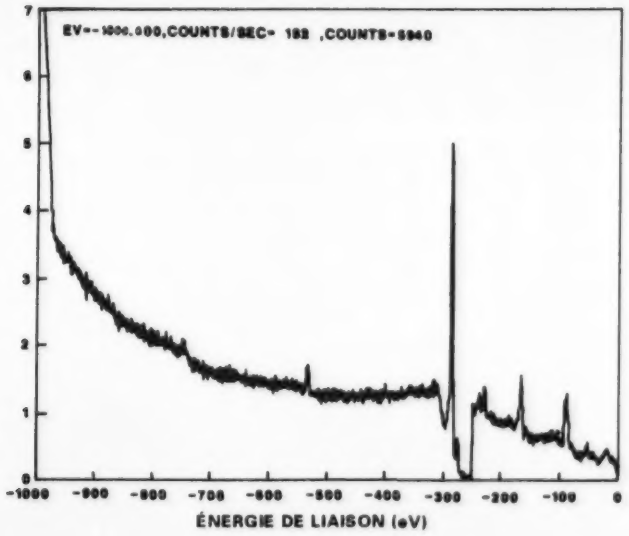


Figure B.8a – Spectre général ESCA du charbon activé chargé à partir d'une solution d'or–thiourée

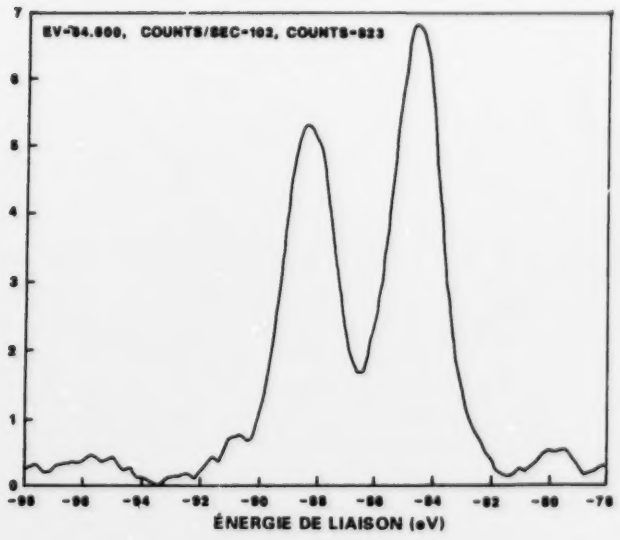


Figure B.8b – Spectre détaillé ESCA de la région de l'or pour un charbon activé chargé à partir d'une solution d'or–thiourée

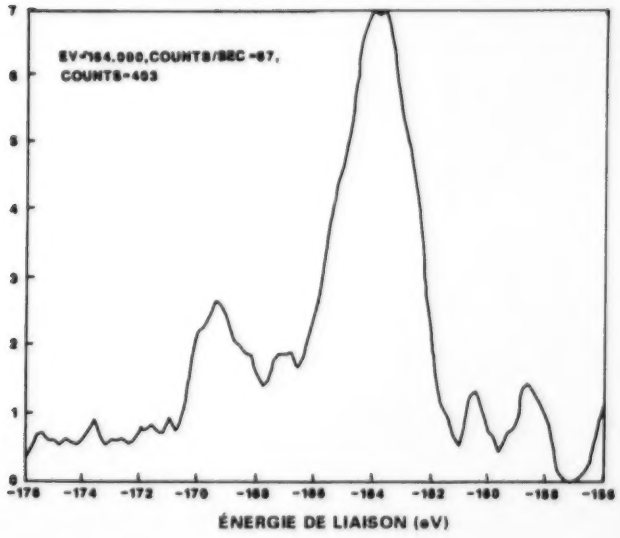


Figure B.8c – Spectre détaillé ESCA de la région du soufre pour un charbon activé chargé à partir d'une solution d'or–thiourée

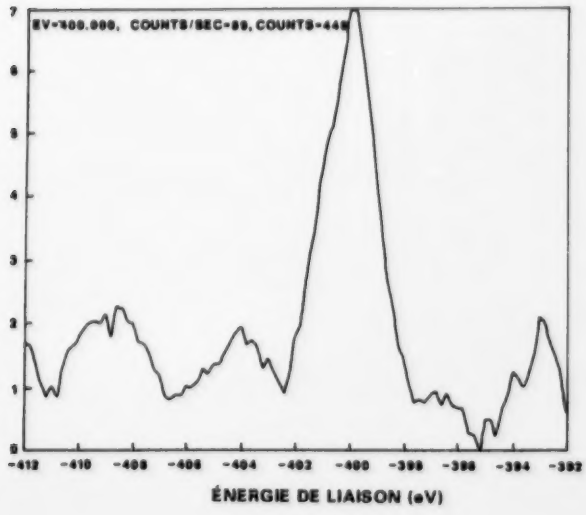


Figure B.8d – Spectre détaillé ESCA de la région de l'azote pour un charbon activé chargé à partir d'une solution d'or–thiourée